

Korean Patent No. 10-0199074

published on June 15, 1999

10-0199074

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.
H01H 4/40

(45) 공고일자 1999년06월15일

(11) 등록번호 10-0199074

(24) 등록일자 1999년03월03일

| | | | |
|------------|------------------------------|-----------|---------------|
| (21) 출원번호 | 10-1995-0013807 | (65) 공개번호 | 특1995-0034973 |
| (22) 출원일자 | 1995년05월30일 | (43) 공개일자 | 1995년12월28일 |
| (30) 우선권주장 | 94-116717 1994년05월30일 일본(JP) | | |

(73) 특허권자 캐논 가부시끼가이샤 미따라이 하지메
일본 도쿄도 오오따구 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
(72) 발명자 가와카미 소이찌로
일본국 도쿄도 오오따구 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤내
미시나 신야
일본국 도쿄도 오오따구 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤내
고바야시 나오야
일본국 도쿄도 오오따구 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤내
마사오 마사야
일본국 도쿄도 오오따구 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤내
구영철, 장수길, 주성민

(74) 대리인

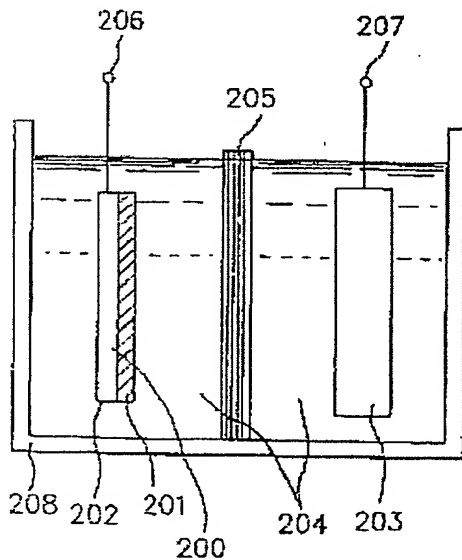
김창환 : 김영권

(54) 재충전식 리튬 배터리

요약

음극이 리튬과 합금 가능한 금속(a) 및 리튬과 합금 불가능한 금속(b)을 포함하며, 음극이 충전시 리튬을 함유하고, 여기서 음극 알단이 상기 금속(b)로 형성된 부위로부터 확장되어 있는 것을 특징으로 하는, 음극, 분리자, 양극, 및 전해질 또는 전해질 용액으로 이루어진 재충전식 리튬 전지.

도면



BEST AVAILABLE COPY

3/4M

[발명의 명칭]

재충전식 리튬 배터리

[도면의 간단한 설명]

제1도는 트레이서법을 이용하여 재충전식 리튬 배터리의 음극 표면에 대해 측정된 결과를 나타낸 그래프.

제2도는 음극 표면 상에 형성된 도전성 재료의 표면 조도에 대한 최대 높이 R_{max} 의 1/2에 상응하는 높이와 상기 표면 조도에 대한 중앙선 평균 조도 R_a 간의 차이(a) 및 음극에 대해 제시된 사이클 수명(b)간의 경험적 관계를 나타낸 공지된 그래프.제3도는 다음식 : $1 + (4nR_a/L)$ (여기서 R_a 는 중앙선 평균 조도이고, L 은 측정된 길이이며, n 은 길이 L 당 존재하는 피크의 수이다)의 수치와 재충전식 리튬 배터리 용으로 제공된 음극의 사이클 수명 사이의 경험적인 관계를 나타낸 그래프.

제4도(a) 내지 (h)도는 각각 본 발명에 따르는 재충전식 리튬 배터리의 음극의 예를 설명하기 위한 단면도.

제5도는 본 발명에 따르는 재충전 리튬 배터리의 일예의 구조를 설명하는 개략도.

제6도는 탄소 시스템 평평한 재충전식 배터리를 설명하는 단면도.

제7도는 나사선-강간 원통형 재충전식 배터리를 설명하는 단면도.

+ 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

101 : 금속 층

102 : 금속 부재

107 : 도전층

108 : 합금

202, 301, 401 : 음극

203, 303, 404 : 양극

305, 405 : 음극 캡

300, 400 : 음극 집전부

306, 406 : 양극 캡

305, 307, 407 : 분리자

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 리튬으로 형성된 특이 음극을 갖는 개량된 재충전식 리튬 배터리에 관한 것이다. 더욱 상세하게, 본 발명은 우수한 집전 성능을 나타내며 반복적인 충전 및 방전시 리튬의 수지상 조직(또는 분지수형 물질)이 형성되지 않는, 개량된 재충전식 리튬 배터리에 관한 것이다.

최근 몇 년 동안, 대기중 CO_2 증가로 인한 소위 온실 효과 때문에 지구의 가열이 예측되고 있다.

증기-동력 발전의 경우, 동력 공급 증가에 대한 사회적 요구에 부응키 위해 동력 발전용으로 소모해야 될 석탄 또는 석유로 대표되는 화석 연료의 양이 계속 증가되고 있으며 이와 함께, 증기-동력 발전 공정으로 부터의 배기 가스의 양이 따라서 증가하게 되어 대기중 이산화 탄소와 같은 온실 효과를 유발시키는 가스의 양이 상승된다. 이는 지구-온난화 현상을 가져온다. 추가적인 개발로 부터 지구-온난화 현상을 방지하기 위하여, 일부 국가에서는 증기-동력 발전 공장을 새롭게 설립하는 것을 금지시키는 경향이 있다.

이런 상황에서, 재충전식 배터리가 일반실내에 설치되어 있고 야간에 사용되지 않는 잉여 동력, 즉, 소위 덤프(dump) 동력이 상기 재충전식 배터리에 저장되며 저장된 동력이 동력 요구량이 증가될 때 주간(낮 시간)에 공급되며, 동력 발전기가 이에 대한 부하량으로 조절되는, 동력 발전기를 효과적으로 이용하기 위한, 소위 부하량 평준화를 수행하는 것이 제안된 바 있다. 하이드로, CO_2 , N_2 , SO_2 , 탄화수소 등과 같이 공기 오염 물질을 배출하지 않는 전기 자동차용 에너지 밀도가 높은 경량 재충전식 배터리를 개발하기 위한 사회적 요구가 증가되고 있다. 상기 요구 이외에, 소형 개인용 컴퓨터, 워드 프로세서, 비디오 카메라, 및 휴대용 전화기와 같은 휴대용 기구용 동력원으로서 사용할 수 있는 소형이며, 경량인 고성능 재충전식 배터리를 개발하기 위한 사회적 요구가 또한 증가되고 있다.

상기와 같은 재충전식 배터리로서, 리튬 삽입 화합물이 양극 활성재로서 사용되고 탄소가 음극 활성재로서 사용되는, 로킹(rocking) 의자형 리튬 이온 재충전식 배터리가 제안되었다. 그러나, 현재, 에너지 밀도가 충분히 높은, 실용적으로 사용 가능한 리튬 이온 재충전식 배터리가 실현된 바 없는 데, 이는 음극 활성재로서 금속성 리튬을 사용함으로써 달성될 수 있는 것으로 생각된다.

이제 대중적 관심이 금속성 리튬이 음극으로서 사용되는 재충전식 리튬 배터리에 집중되고 있지만, 현재, 에너지 밀도가 개선된 실용적으로 사용 가능한 고성능 재충전식 리튬 배터리가 개발되어 있지 않다. 특히, 공지된 재충전식 리튬 배터리의 경우, 충전시 리튬이 통상 수지상 상태(즉, 수지상 조직 형태)로 네가티브 전극(또는 음극) 상에 침착되는 문제점이 있는데, 여기서 그러한 리튬 금속의 수지상 침착은 내부적 단락 또는 자가-방전을 일으킨다. 상기한 바와 같은 실용적으로 사용 가능한 고성능 재충전식 리튬 배터리가 지금까지 실현되지 않는 이유 중 하나로서, 상기 수지상 리튬 침착의 발생을 방지할 수 있는 방법이 개발되어 있지 않다는 사실이다.

본 발명에 이르러, 상술한 바와 같이, 상기 리튬 수지상 조직이 일단 형성되었을 때, 수지상 조직은 충전시 점차적으로 성장하게 되어 음극과 양극 사이에 내부-단락을 일으킨다. 음극이 상술한 바와 같이 양극과 내부-단락을 이루게 되면, 배터리가 갖고 있는 에너지는 단락-회로 부위에서 곧 소모되어 배터리가 가열되거나 전해질의 용매가 열에 의해 분해되어 가스를 생성시키고 이에 따라 배터리의 내부 압력을 상승시키는 문제점에 직면하게 된다. 이들 문제점은 배터리를 손상시키며(거나) 배터리 수명을 단축시킨다.

리튬 수지상 조직이 생성되는 것을 어렵게 하기 위하여 리튬의 반응성을 억제 시키기 위한 재충전식 리튬 배터리의 음극으로서 리튬-알루미늄 합금과 같은 리튬 합금을 사용하는 방법이 제안된 바 있다. 상기 방

법은 리튬 수지상 조직의 생성을 방지하는 데는 효과적이지만 에너지 밀도가 높고 사이클 수명이 충분히 긴 재충전식 리튬 배터리를 얻는 데는 효과적이지 못하다.

특히, 일본국 공개 특허 공보 제13264/1988호(이후 문헌 1로 칭함), 제47381/1993호(이후 문헌 2로 칭함) 또는 제190171/1993호(이후 문헌 3으로 칭함)에는 음극이 리튬 합금으로 이루어진 비-수성계 재충전식 배터리가 기술되어 있다. 그러나, 이들 문헌 1 내지 3에 기술된 재충전식 배터리는 충전과 방전을 반복함에 따라, 음극이 팽창과 수축을 반복하게 되어 통상 균열을 일으키게 되어, 끝내 재충전식 배터리의 접전 성능이 불량해지는 문제점을 갖는다.

또한, 일본국 공개 특허 공보 제114057/1988호(이후 문헌 4로 칭함)에는 음극이 섬유상 알루미늄 및 리튬과 합금 불가능한 섬유상 금속으로 이루어진 혼합물의 소결체 및 리튬-알루미늄 합금을 포함하는 네가티브 재료를 포함하는 기본 성분으로 이루어진 비-수성계 재충전식 배터리가 기술되어 있다. 그러나, 문헌 4에 기술되어 있는 재충전식 배터리는 장시간 충전 및 방전을 달리 반복함에 따라서, 섬유상 알루미늄에서 팽창 및 수축이 반복적으로 일어나게 되어 리튬과 합금 불가능한 섬유상 금속과이 접촉을 불량하게 하거나 섬유상 알루미늄과 섬유상 금속 사이의 계면에서 균열을 일으켜, 끝내 재충전식 배터리의 접전 성능이 불량해지는 문제점이 있다.

또한, 일본국 공개 특허 공보 제234585/1993호(이후 문헌 5로 칭함)에는 음극이 분말상 금속(이는 리튬 금속과 금속간 화합물을 형성하기 어렵다)이 표면 상에 균일하게 침착되어 있는 리튬 금속으로 이루어진 부재로 구성된 비-수성계 재충전식 배터리가 기술되어 있다. 상기 재충전식 배터리의 경우, 문헌 5에는 수지상 구조의 생성에 대해서는 미약하고, 충전 및 방전 효율이 높으며, 사이클 수명이 길다고 기술되어 있다. 그러나, 문헌 5에 기술되어 있는 재충전식 배터리는 아직까지도 충전 및 방전을 달리 반복함에 따라, 리튬 금속 부재에서 팽창 및 수축이 반복적으로 일어나게 되어, 그결과 리튬 금속 부재상에 침착된 분말상 금속이 통상 제거되거나 통상 리튬 금속 부재에서 균열이 일어나서, 수지상 구조가 발생하는 것을 충분히 방지하기 어렵게 하고 또한 재충전식 배터리의 2접전 성능을 불량하게 하는 문제점이 남아 있다.

또한, 문헌: Journal of Applied Electrochemistry, 22, 620-627(1992)(이후 문헌 6으로 칭함)에는 음극(또는 네가티브 전극)이 에칭 처리를 한 표면을 갖는 알루미늄 포일로 구성된 재충전식 리튬 배터리가 기술되어 있다. 그러나, 문헌 6에 기술되어 있는 재충전식 리튬 배터리는 통상의 재충전식 배터리의 경우 발생하는 만큼 충전 및 방전 사이클을 많이 반복할 경우, 충전 및 방전을 달리 반복함에 따라 알루미늄 포일이 반복적으로 팽창되고 수축되어 균열을 일으키고, 그 결과 접전 성능을 감소시키고, 수지상 구조의 생성이 일어나게 되는 문제점을 갖는다.

따라서, 문헌 1 내지 6에 기술되어 있는 재충전식 배터리는 해결해야 할 문제점을 수반하고 있다. 따라서, 에너지 밀도가 높고 사이클 수명이 충분히 긴 개량된 재충전식 리튬 배터리를 제공하기 위한 요구가 증가되고 있다.

본 발명의 주요 목적은 공지된 재충전식 리튬 배터리에서 발견되는 전술한 문제점을 제거하고 상기와 같은 문제점이 없는 개량된 재충전식 리튬 배터리를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 에너지 밀도가 높고 사이클 수명이 충분히 긴 고도로 신뢰할만한 재충전식 리튬 배터리를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 음극이 리튬 금속의 수지상 침착과 리튬 분해가 일어나는 문제점 뿐만 아니라 장기간에 걸쳐 충전 및 방전을 달리 반복하는 경우라도 균열이 일어나는 문제점이 항상 없고, 열화됨이 없이 배터리가 우수한 접전 성능을 안정하게 나타내도록 하는 구조로 된 개량된 음극을 갖는 재충전식 리튬 배터리를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 음극이 리튬과 합금 가능한 금속(a) 및 리튬과 합금 불가능한 금속(b)을 포함하여, 음극이 충전시 리튬을 함유하고, 음극 출력 말단이 금속(b)로 형성된 음극 집전기 영역으로부터 확장되어 있음을 특징으로하는, 음극, 분리자, 양극, 전해질 또는 전해질 용액, 및 절연 하우징(housing)으로 이루어진 제2 리튬 전지를 제공하는 것이다.

본 발명은 공지된 재충전식 리튬 배터리에서 발견되는 전술한 문제점을 제거하고 상술한 목적을 달성하는 것이다.

본 발명은 리튬과 합금 가능한 금속 및 리튬과 합금 불가능한 금속을 포함하는 복합재로 구성된 음극을 적절히 사용할 경우, 공지된 재충전식 리튬 배터리에서 발견하는 수지상 구조의 생성이 일어나지 않으며 사이클 수명이 연장된, 개량된 재충전식 리튬 배터리를 수득할 수 있다는 본 발명자들의 연구결과를 통해 얻은 발견을 기반으로 완성되었다.

본 발명에 따르는 재충전식 리튬 배터리의 전형적인 양태는 음극이 리튬과 합금 가능한 금속(a) 및 리튬과 합금 불가능한 금속(b)을 포함하며, 충전시 음극이 리튬을 함유하고, 음극 면상의 출력 말단이 금속(b)로 형성된 부분으로부터 확장되어 있음을 특징로 하고, 음극, 분리자, 양극, 전해질 또는 전해질 용액, 및 하우징으로 이루어져 있다. 특히, 본 발명에 따르는 2차 리튬 전지에서, 음극은 리튬과 합금 불가능한 금속으로 이루어진 접전 부위를 갖도록 고안되어 있다. 이 때문에, 음극은 항상 리튬의 침착 또는 용출이 일어나지 않게 되어, 그결과 충전 및 방전 사이클 반복시 음극에서 균열이 이 일어나지 않게 되고, 음극은 항상 미세 입자로 분해되지 않고 안정한 상태로 유지된다. 이런 상황은 재충전식 배터리가 열화됨 없이 우수한 접전 성능을 안정하게 발휘할 수 있도록 한다.

본 발명에서, 리튬과 합금을 형성할 수 없는 금속의 함량이, 전해질 또는 전해질 용액과 접하고 있으며 양극의 반대편에 있는 이의 표면에서 뿐만 아니라 동력 출력 말단과 접하는 집전기 부위에서 향상되도록 음극이 고안되는 것이 바람직하다.

본 발명에 이르러, 음극이 리튬과 합금 가능한 금속을 포함하는 재충전식 리튬 배터리에 있어서, 음극의 경우, 충전시 리튬이 침착되어 합금을 형성하고 방전시 음극이 확장되며, 리튬이 전해질 용액중으로 용출되어 음극이 수축되고, 이에 의해 음극에 균열이 발생하여 음극의 일부가 미세 입자로 분열되는(이런 상

활을 이후 분말화로 형성) 문제점을 갖게되는 경향이 있다. 상기 분말화는 리튬과 합금 가능한 금속이 존재하는 음극의 반응성이 높은 표면에서 가장 활발하게 일어난다. 분말화가 일어난 부위는 도전성이 감소되고 집전 성능이 불량하다.

그러나, 리튬과 합금 불가능한 금속이 전해질 용액과 접하여 있고 양극의 반대편인 음극 표면에 증가된 함량으로 혼입되는 경우, 리튬과 합금 불가능한 금속을 통해 음극에서 충분한 도전성이 유지되고 이때문에, 음극은 분말화가 특정 크기로 일어났다 하더라도 집전 성능면에서 감소되는 것이 방지된다.

본 발명에서, 리튬과 합금 가능한 금속(a) 및 리튬과 합금 불가능한 금속(b)을 포함하는 음극은 리튬과 합금 가능한 금속을 함유하는 분말재를, 결합제에 의해 음극 집전기로서 제공될 수 있는, 리튬과 합금 불가능한 금속으로 이루어진 재료에 고정시킴으로써 형성된 복합체일 수 있다. 달리, 음극은 상기 복합체를 소결처리 하여 수득한 소결체일 수 있다. 어떤 경우에는, 상기 복합체 또는 소결체로 재충전식 리튬 배터리를 음극을 구성시킴으로써, 하기 기술되는 바와 같은 여러 가지 잇점이 제공된다. 즉, 먼저, 상기 음극은 균열이 일어나, 충전시 리튬과 합금을 형성하는데 기인한 확장 및 방전시 리튬의 용출에 기인한 수축에 반복적으로 일어날 때 발생하게 되는 음극의 파열 현상이 없다. 분말재가 음극 형성용으로 사용되기 때문에, 전해질 용액과 접하게 되는 음극의 면적이 증가되는 음극의 비표면적 증가가 일어날 수 있으며, 상기 성질은 리튬 이온이 음극으로 용이하게 확산되도록 한다. 또한, 음극의 비표면적은 상기한 바와 같이 형성된 음극의 표면에 대해 예칭 처리함으로써 증가시킬 수 있으며, 여기서 충전시 리튬의 수지상 침착이 성장하는 것을 방지하고, 충전 효율 및 방전 효율을 모두 개선시키는 잇점이 제공된다. 또한, 음극의 두께, 리튬과 합금 가능한 금속(a) 및 리튬과 합금 불가능한 금속(b) 각각의 음극 중 함량은 목적하는 바에 따라 용이하게 조절할 수 있다.

본 발명에 이르러, 리튬과 합금 가능한 금속을 함유하는 분말재(i)를 결합제를 사용하여 음극 집전기(또는 음극 전류 집전기)로서 제공될 수 있는, 리튬과 합금 불가능한 금속으로 이루어진 재료(ii)에 고정시켜 형성된 복합체를 포함하고 복합체를 소결 처리하지 않은 경우, 분말재(i)를 탄소분 또는 분말 금속과 같은 도전성 보조제를 1 내지 25 중량의 양으로 사용하여 혼입시켜 분말재(i)의 입자 각각이 증가된 비표면적 특성을 갖도록 해야 한다. 도전성 보조제로서 탄소분 또는 분말 금속은 벌크 밀도가 작은 것이 바람직하며, 여기서 음극은 전해질 용액을 보유하기 용이해지며 임피던스가 감소하게 된다. 상세하게, 도전성 보조제는 벌크 밀도가 0.1 이하인 것이 바람직하다.

도전성 보조제로서 탄소분 또는 분말 금속의 경우, 평균 입자 크기가 작으면 작을수록 효과는 더욱 향상된다.

목적하는 집전 특성을 수득하는 동안 목적하는 충전 밀도를 성취하기 위하여, 탄소 또는 금속을 구형, 바늘형 또는 플레이크 형태로 포함하는 도전성 보조제를 함께 사용하는 것이 바람직하다.

상기한 복합체를 소결처리하여 수득한 소결체를 포함하는 음극의 경우, 결합제로서 고온 조건하에서 할로젠과 같은 부식성 가스를 거의 발생시키지 않는 무기 물질 또는 유기물질을 사용하는 것이 바람직하다. 상기한 바와 같은 유기 물질의 특정 예를 든다면, 용이하게 탄화시킬 수 있는 고분자량 화합물이다. 소결 처리는 입입 하에서 또는 불활성 가스 또는 환원 가스의 존재하에서 수행하는 것이 바람직하다.

달리, 음극에 대해 리튬과 합금 가능한 금속과 리튬과 합금 불가능한 금속의 합금을 포함시킬 수 있다. 이 경우, 음극에 대해 외부 뿐만 아니라 내부에서 목적하는 집전 특성이 제공되고 음극이 연장된 충전 및 방전 사이클 수명을 갖게 되는 개선이 성취된다.

리튬과 합금 가능한 금속을 함유하는 전술한 음극용 재료(i)에 대해, 각각 상이한 예칭률을 가지며 선택적으로 예칭시킬 수 있는 둘 이상의 상이한 금속을 포함할 수 있다. 이 경우, 음극을 선택적으로 예칭 처리함으로써, 음극이 현저하게 증가된 비표면적을 갖도록 할 수 있다.

어떤 경우, 본 발명에서는, 리튬과 합금 가능한 전술한 구성 금속(a) 또는 리튬과 합금 불가능한 전술한 구성 금속(b)을 선택적으로 예칭 처리하여 음극이 큰 비표면적을 갖도록 하는 것이 바람직하다. 음극의 비표면적이 이 방법으로 증가되는 경우, 음극 표면의 반응성이 증가되어 적절한 전류 밀도에 감소를 일으키며 충전 및 하전 반응이 효과적으로 일어나도록 하고, 사이클 수명은 연장되는 확실한 잇점이 제공된다.

비표면적이 증가되도록 다수의 불규칙성이 제공된 음극의 표면에 돌출물이 존재하는 경우, 전장이 돌출부에 중앙집중되어 전류 밀도가 증가하게 되고 그 결과 리튬의 수지상 구조물의 성장이 통상 일어나게 되어 음극과 양극 사이에 내부 단락을 일으키게 되는 문제점을 갖게 된다.

상기 문제점이 일어나는 것을 방지하기 위하여, 음극의 경우, 전해질 용액과 접하고 있으며 양극의 반대편인 음극의 표면에서 도전성 물질의 표면 조도의 경우 최대 높이 R_{max} (즉, 최고 피크의 꼭대기와 최대로 낮은 골의 기저점간의 거리)의 1/20에 상응하는 높이(i)와 중앙선 평균 $Ra(ii)$ 간의 차이가 음극 표면과 양극 표면 사이의 거리의 1/10 이하가 되도록 고안하는 것이 바람직하다. 음극 표면에서의 꼭대기 부위 (거칠게 만든 표면)의 도전성 대 상기 음극의 표면에서의 골의 도전성비가 10이하일때 뛰어난 효과가 제공된다.

상기 차이가 음극 표면과 양극 표면 사이의 거리의 1/10보다 큰 경우라하더라도, 돌출부가 평평한 부위가 있고 있는 전기 저항성 보다 큰 전기 저항성을 갖는한, 전선의 힘이 전장 강도가 증가되지 않은 돌출부에 중앙집중되지 않고, 따라서, 충전시 리튬이 수지상 구조의 성장이 일어나지 않는다.

본 발명에 이르러, 제1도에 나타낸 바와 같이, 재료의 표면 조도의 경우 지시 표준을 나타낸다[참조 : N. Kinoshita, et al, Collection of Surface Polishing and Finishing Techniques, p.p. 217-219, published by Nikkei Gijutsu Tosho Kabushiki Kaisha, May 20, 1984]. 재충전식 리튬 배터리의 음극용으로 제공되는 재료의 표면 조도와 음극의 사이클 수명간의 관계를 조사하기 위하여 본 발명자들은 제1도에 나타낸 지시 표준을 언급하며 실험을 통하여 연구하였다. 즉, 각각 상이한 표면 조도를 갖는 알루미늄 포일과 구리 포일을 제공한다. 이들 각각의 금속 포일의 표면의 경우, 제1도에 기술된 최대 높이 R_{max} 와 중앙선 조도 Ra 는 트레이서법을 이용하여 측정한다. 이들 금속 포일을 이용하여, 통상의 방법으로, 양극을

알루미늄 포일 또는 구리 포일을 이용하여 형성시키고, 음극을 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 마세틸렌 블랙, 및 폴리비닐리덴 플루오라이드를 혼합하여 수득한 피복 조성물을 알루미늄 포일 표면에 도포시켜 형성시킨, 다수의 재충전식 리튬 배터리를 제조한다. 이후, 생성된 각각의 재충전식 리튬 배터리의 경우, 충전 및 방전을 달리 여러번 반복하며, 여기서 리튬의 수지상 구조물의 성장이 용이하게 일어나는 조건하에서 충전을 수행하고, 재충전식 배터리의 충전 및 방전 사이클 수명을 조사한다. 수득한 조사 결과는 다음식으로 수득한 수치와 관련하여 제2도에 도식적으로 나타낸다: (양극 반대편인 음극의 표면에서 도전성 재료의 표면 불규칙도의 최대 높이)/2-중앙성 평균 조도/음극 표면과 양극 표면 사이의 거리).

제2도에 나타난 결과로부터, 다음과 같은 사실을 알 수 있다. 즉, 양극의 반대편인 음극 표면에서 도전성 재료의 표면 불규칙도의 최대 높이 R_{max} 의 1/2에 상응하는 수치와 음극 표면에서 표면 불규칙도에 대한 중앙성 평균 조도 R_a 사이의 차이(i)와 음극의 사이클 수명(즉, 충전 및 방전 사이클 수명)(ii) 중에서 특정한 내부적 관계를 정립할 수 있다. 또한, 음극의 사이클 수명은 다음식: [(양극의 반대편인 음극 표면에서 도전성 재료의 표면 불규칙도의 최대 높이)-(상기 불규칙도의 최소 높이)] \times 1/2로 수득한 수치와 상기 불규칙도의 중앙성 평균 조도 사이의 차가 음극 표면과 양극 표면간 거리의 1/10 이하가 되도록 할 때 연장된다.

또한, 음극 표면에서 도전성 재료의 표면 조도에 대해서도 추가로 발견할 수 있다. 즉, 음극의 표면에서 도전성 재료가 다음식을 만족시켜야 하는 것이 바람직하다: $1+(4nR_a/L) \geq 1.05$, 여기서 R_a 는 중앙성 평균 조도이고, L 은 측정된 길이이며, n 은 길이 L 당 존재하는 피크의 수이다.

별도로, 본 발명자들은 음극 표면의 반응성을 증가시킴으로써 재충전식 리튬 배터리를 음극의 충전 및 하전 수명이 개선되는지에 대해 연구하였다. 즉, 각 재충전식 리튬 배터리의 음극을 리튬과 합금 가능한 금속으로서 알루미늄을 포함하는 음극 활성재를 이용하여 형성시키고 생성된 음극을 에칭 처리하여 이의 표면을 거칠게 하여 각 경우 상이한 표면 조도를 갖도록하고, 이의 양극은 리튬 니켈 산화물을 포함하는 양극 활성재를 사용하여 형성시키고, 전해질 용액으로서, EC-DMC (에틸렌 카르보네이트-디메틸 카르보네이트) 또는 PC-DEC (프로판렌 카르보네이트-디메틸 카르보네이트)의 혼합 용매에 리튬 보로플루오라이드를 용해시켜 수득한 전해질 용액을 사용하여, 통상의 방법으로 다수의 재충전식 리튬 배터리를 제조한다. 생성된 각각의 재충전식 리튬 배터리의 경우, 재충전식 배터리의 충전 및 방전 사이클 수명을 상기한 방법과 동일한 방법으로 조사한다. 수득한 조사 결과를 다음식: $1+(4nR_a/L)$ (여기서 R_a 는 중앙성 평균 조도이고, L 은 측정된 길이이며, n 은 길이 L 당 존재하는 피크의 수이다)으로 수득한 수치와 관련하여, 제3도에 도식적으로 나타낸다.

제3도에 나타난 결과로 근거로 하여, 음극의 표면을 에칭 처리하여 거칠게 할 경우, 음극 표면의 반응성이 증가할 뿐만 아니라 이의 비표면적이 증가되며, 그 결과, 충전 및 하전 사이클 수명이 연장될 것을 발견하였다. 특히, 제3도로부터 명백한 바와 같이, 음극 표면을 상기 식에 의해 수득한 수치가 1.05 이상, 바람직하게는 1.10 이상, 더욱 바람직하게는 1.20 이상이 되도록 할 경우, 음극의 충전 및 방전 사이클 수명을 표면 처리하여 거칠게 만들지 않은 음극보다 2배 이상으로 연장시킬 수 있음을 발견하였다.

본 발명에서, 음극은 실온에서의 팽창 계수면에서 리튬과 합금 가능한 금속보다 큰 도전율이 제공된 집전 부위를 가질 수 있다.

음극층으로 리튬-알루미늄 포일 또는 알루미늄 포일을 사용하는 경우, 충전 및 방전을 여러번 반복할 때, 음극에서 균열이 일어나, 그 결과 음극이 파열되고 집전 성능이 열화되는 문제점을 갖게 되는 경향이 있다. 상기 문제점은 충전 및 하전 사이클을 수회 반복 수행할 경우 일어나는 음극의 확장 및 수축에 기인하여 주로 일어나는 것으로 생각된다. 그러나, 상기 문제점은 전술한 도전층을 음극에 첨착시킴으로써 일어나는 것을 방지할 수 있다.

본 발명에서, 양극용 양극 활성재는 리튬을 함유할 수 있다. 이 경우, 충전시 먼저 리튬의 침착이 일어나고, 여기서 침착된 리튬은 음극에 포함되어 있는 리튬과 합금 가능한 금속과 합금을 형성한다. 리튬을 양극 활성재에 혼입시킴으로써, 재충전식 리튬 배터리를 조합하는 선행 기술보다 앞서서 리튬 합금을 반드시 가져야 할 필요가 없는 특장점을 제공하는, 재충전식 리튬 배터리의 제조 공정을 단순화시킬 수 있다. 상기 이점 이외에, 양극에 포함된 리튬이 이로부터 방출되어 충전 및 방전 사이클을 반복할 때 이로부터 들어가기 때문에, 충전 및 방전 반복시 양극이 확장 또는 수축되기 어렵고, 여기서 양극 활성재가 제거되는 일은 일어나지 않아, 충전 및 방전 사이클 수명을 연장시키는 잇점이 제공된다.

본 발명에서, 리튬 이온은 통과시킬 수 있지만 충전시 침착된 리튬 금속이 통과되는 것은 억제하는 특성을 갖는 절연 필름 또는 반도체 필름으로 음극 표면을 피복시킬 수 있다. 이 경우, 침착된 리튬이 전해질 용액과 직접 접촉하게 되는 것이 방지된다. 또한 일반적으로, 활성 리튬의 반응 결과 생성되는 반응 생성물은 통상 충전에는 기여하는 바가 없지만, 활성 리튬이 상기와 같은 반응 생성물을 생산하는 것을 방지한다. 또한, 이 경우, 음극이 분말재로 형성된 경우, 전술한 표면 피복은 음극 표면에서 제거되는 것을 방지한다.

하기에서, 본 발명은 제4도 (a) 내지 (h)는 각각 본 발명에 따르는 재충전식 리튬 배터리에 사용할 수 있는 음극의 양태를 설명하는 도식적 단면도이다.

본 발명에 따르는 재충전식 리튬 배터리는 제4도 (a) 내지 (h)에 나타난 음극, 및 양극 및 음극의 반대편으로 음극 상부에 위치한 분리자(도면에는 나타나 있지 않음)로 이루어져 있다.

제4도 (a)는 리튬과 합금 가능한 금속을 함유하는 재료로 구성된 부재(102) 및 리튬과 합금 불가능한 금속으로 이루어진, 집전기 부위로서의 금속층(101)을 포함하는 음극을 나타낸다.

제4도 (a)에 나타난 음극의 경우, 충전시, 전해질 용액 중에 포함된 리튬 이온이 부재(102)에 포함된 리튬과 합금 가능한 금속과 반응하여 합금층으로 침착을 일으켜, 음극이 확장된다. 이후, 방전시, 리튬 이온은 부재(102)로부터 전해질 용액 중으로 방출되어, 음극이 수축된다. 충전 및 방전 사이클을 수행시 일어나는 확장 및 수축에 기인하여, 부재(102)의 일부가 통상 균열되고 그 결과 부재의 일부가 미세 입자로 파괴된다(이런 상황은 이후 분말화로 언급한다). 그러나, 분말화에 의해 유발되는 문제점은 금속층(101)

에 의해 제거될 수 있다. 즉, 부재(101) 다음에 위치하게 되는 집전부 부위로서 리튬과 합금 불가능한 금속으로 이루어진 금속층(101)이 집전 성능을 방지할 뿐만 아니라 부재(102)의 구성 성분이 전해질 용액 층으로 방출되는 것을 방지하도록 제공된다.

제4도 (h)에 나타난 음극은 리튬과 합금 불가능한 작은 금속성 재료(106)를 다수 제4도 (a)에 나타난 음극의 표면에 공간을 두고 배열시킨, 제4도 (a)에 나타난 음극의 변형체이다. 제4도 (b)에 나타난 음극은 제4도 (a)에 나타난 음극에 의해 제공되는 일정 외에, 작은 금속성 재료(106)가 대부분 파괴되기 쉬운 분말화를 일으킬 수 있는 음극 표면이 평면 방향으로 집전 성능이 저하되는 것을 방지할 뿐만 아니라 음극 표면이 분말화되는 것을 방지하도록 제공되는 추가 특징을 제공한다.

제4도 (c)에 나타난 음극은 집전부로서 리튬과 합금 불가능한 금속으로 이루어진 금속층(101), 및 리튬과 합금 가능한 금속을 함유하는 분말상 재료(103), 도전성 보조제(104) 및 결합제(105)의 혼합물로 이루어진 활성층으로 이루어지며, 상기 활성층이 결합제(105)에 의해 금속층(101)상에 고정된 것이다.

제4도 (c)에 나타난 음극은 리튬과 합금 가능한 금속을 함유하는 부재가 분말 상 재료를 사용하여 형성되므로 충전 및 방전 사이클을 수행할 때 발생하는 팽창 및 수축으로 인해 야기될 음극이 바람직하게 완화되어 음극이 파로 이상을 겪는 것을 방지하며, 이 때문에 충전 및 방전 사이클 수명이 연장되고, 또한 전해질 용액과 접촉할 면적이 증가되어 충전 및 방전시의 반응이 유연하게 진행되는 것을 돕는다는 이점을 제공한다.

제4도 (d)는 제4도 (c)에 나타내내 구조의 변형을 보인 것으로, 제4도 (c)도에 나타난 음극에서의 활성층과 동일한 추가의 활성층을 제4도 (c)에 나타난 구조에서 금속층(101)의 나머지 면에 고정시킨 것이다. 제4도 (d)에 나타난 음극을 사용하는 경우, 분리자와 양극을 음극의 각 반대편에 배치할 수도 있다.

제4도 (d)에 나타난 음극은 적층형 전극을 위한 나선 실린더형 배터리 또는 장방향 배터리의 제조에 매우 효과적으로 사용할 수 있으며, 이 때 제조 공정의 단순화, 사용되는 재료의 절감 및 단위 부피당 충전 용량의 증가를 이룰 수 있다.

제4도 (e)에 나타난 것은 제4도 (a)에 나타난 구조의 변형으로서, 높은 팽창 계수를 갖는 도전층(107)이 집전부의 금속층(101)과 제4도 (a)에 나타난 구조의 부재(102) 사이에 삽입된 것이다. 제4도 (e)에 나타난 음극은 충전 및 방전 사이클을 수행시에 리튬과 합금 가능한 금속을 함유하는 재료로 구성된 부재(102)가 팽창 및 수축하면서 분말화를 야기하는 균열의 발생이 일어나면 도전층(107)이 팽창과 수축을 충실히 뒤따라 집전 성능 면에서 음극이 열화되는 것을 방지하고, 또한 부재(102)가 그 성분을 전해질 용액 내로 방출하는 것이 방지된다는 이점을 제공한다.

제4도 (f)에 나타난 음극은 다수의 작은 금속성 재료(106)가 간격을 두고 배열되어 있는 표면과 다수의 작은 금속성 재료(106)가 간격을 두고 배열되어 있는 배면을 갖는, 리튬과 합금 가능한 금속을 함유하는 재료로 구성된 부재(102), 및 이 부재(102)의 배면을 덮도록 배치된, 높은 팽창 계수를 갖는 도전층(107)으로 이루어지며, 상기 다수의 작은 금속성 재료(106)를 갖는 부재(102)의 배면이 집전부 역할을 하는 것이다. 제4도 (f)에 나타난 음극은 충전 및 방전 사이클을 수행시에 부재(102)가 팽창 및 수축하면서 분말화를 야기하는 균열의 발생이 일어나면 도전층(107)이 상기 팽창과 수축을 효과적으로 이행하여 집전 성능 면에서 음극이 열화되는 것을 방지하고, 또한 부재(102)가 그 성분을 전해질 용액 내로 방출하는 것이 방지된다는 이점을 제공한다.

제4도 (g)에 나타난 것은 제4도 (a)에 나타난 구조의 변형으로서, 높은 팽창 계수를 갖는 도전층(107)이 제4도 (a)에 나타난 구조의 집전부의 금속층(101)의 나머지 면을 덮도록 배치된 것이다. 제4도 (g)에 나타난 음극은 금속층(101)의 집전 성능이 열화되는 것이 효과적으로 방지되고 부재(102)가 그 성분을 전해질 용액 내로 방출하는 것이 방지된다는 이점을 제공한다.

제4도 (h)에 나타난 음극은 리튬과 합금 가능한 금속(a) 및 리튬과 합금 불가능한 금속(b)로 이루어진 합금(108)로 이루어진다. 제4도 (h)에 나타난 음극은 금속(b)가 음극 내에 균일하게 분산되는 것이 가능해 지므로 음극이 언제나 바람직한 집전 성능을 나타내고 음극에 분말화를 야기하는 균열이 발생하는 경우가 없어진다는 이점을 제공한다.

제4도 (h)에 나타난 음극용 합금은, 리튬에 대해 충분한 활용 효율을 얻기 위해서는 금속(a)를 50중량% 이상의 양으로 함유하는 것이 요망된다. 또한, 제4도 (h)에 나타난 음극용 합금에 있어서, 금속(a) 및 금속(b)가 예칭 속도 면에서 서로 차이가 날 경우 합금에 대해 선택적 에칭을 행할 수 있으며, 이때 금속(a) 또는 금속(b) 중 하나의 일부를 선택적 에칭에 의해 제거함으로써 양극에 대해 현저하게 높은 비표면적을 얻을 수 있다.

제4도 (a) 내지 제4도 (g)에 나타난 음극 중 어느 하나, 적절한 양극, 적절한 분리자 및 적절한 전해질 용액을 사용하여 제5도에 나타난 것과 같은 구조를 갖는 본 발명에 따른 제충전식 리튬 배터리를 제조할 수 있다. 제5도에서, 참조 번호 202는 리튬과 합금 불가능한 금속성 재료로 이루어진 층(201)로 이루어진 음극을 나타내고, 참조 번호 206은 음극 단부, 참조 번호 204는 전해질 용액, 참조 번호 205는 분리자, 참조 번호 208은 음극 단부, 참조 번호 207은 양극 단부, 그리고 참조 번호 208은 전지 지켓을 나타낸다. 이 구조에서, 음극(202)는 제4도 (a) 내지 (g)에 나타난 음극 중 어느 하나로 이루어진다.

상기 설명으로부터 명백한 바와 같이, 본 발명에 따른 제충전식 리튬 배터리는 리튬과 합금 가능한 금속을 함유하는 재료로 이루어진 특정 부재 및 리튬과 합금 불가능한 금속성 재료로 이루어진 특정 집전부로 이루어진 특정 음극을 가지며, 이 때문에 본 발명에 따른 제충전식 리튬 배터리는 장기간에 걸쳐 충전 및 방전이 교대로 반복되더라도 집전부가 열화될 여 없이 바람직한 집전 성능이 언제나 안정적으로 나타나고, 일정 전류 충전시 충전 전압이 상승하는 것이 효과적으로 방지되고, 음극으로부터 리튬 탈출부가 발생하는 것이 효과적으로 방지되며, 음극의 충전 및 방전 사이클 수명이 현저히 연장된다는 이점을 가진다.

이히, 본 발명에 따른 제충전식 리튬 배터리 및 그의 제조 방법에 대해 설명한다.

[음극]

본 발명에 따른 재충전식 리튬 배터리에 배치되는 음극은 적어도 리튬과 합금 가능한 금속을 함유하는 재료로 이루어진 부재와 리튬과 합금 불가능한 금속을 갖는 집전부로 이루어지며, 음극 송출 단부가 상기 집전부에서부터 연장되는 것이다.

본 발명에서, 음극은 제4도 (a) 내지 제4도 (h)에 나타난 구조 가운데 어느 한 구조를 취할 수 있다. 구체적으로, 대표적인 실시태양에서, 음극은 리튬과 합금 가능한 금속 재료가, 음극 집전부 역할을 할 수 있는 리튬과 합금 불가능한 금속을 함유하는 플레이트형 또는 포말형 재료 상에 배열되어 이루어진다. 또 다른 대표적인 실시태양에서, 음극은 리튬과 합금을 이룰 수 있는 금속을 함유하는 분말상 재료로 형성된 층이, 음극 집전부 역할을 할 수 있는 리튬과 합금을 이룰 수 없는 금속성 재료 상에 배치되어 이루어진다. 이들 두 가지 음극 중 어느 것이나 집전 성능의 향상을 위해 양극을 마주하고 있는 음극 표면 상에 간극을 두고 배열되도록 한, 리튬과 합금 불가능한 다수의 작은 금속성 재료를 가질 수 있다.

이와 다르게는, 상기 두 가지 대표적인 실시태양 중 어느 것에서나 리튬과 합금 가능한 금속성 재료 또는 리튬과 합금 가능한 금속을 함유하는 분말상 재료로 형성된 층을, 리튬과 합금 가능한 금속과 리튬과 합금 불가능한 금속으로 이루어진 합금으로 대체할 수 있다. 또한, 음극이 충전 및 방전이 교대로 반복될 때 발생하는 팽창 및 수축으로 인한 피로 이상을 겪는 것을 방지하기 위해, 실온에서 리튬과 합금 가능한 금속보다 큰 팽창 계수를 나타내는 도전성 재료로 이루어진 층을, 이 도전층이 집전부를 덮도록 음극에 설치할 수 있다.

리튬과 합금 불가능한 금속성 재료(이하, 배열 금속재료 칭함)를 리튬과 합금 가능한 금속으로 이루어진 음극 구성 부재(이하, 음극 기재로 칭함) 상에 배열하는 방법에 대해 설명한다.

배열 금속 재료를 양극을 마주하도록 위치할 음극 기재의 면 또는 집전부가 될 면 중 어느 하나에 배열하는 것은 하기 방법에 따라 행할 수 있다.

리튬과 합금 가능한 금속(이 금속을 이하 간략하게 합금 가능 금속으로 칭함)이 리튬과 합금 불가능한 금속(이 금속을 이하 간략하게 합금 불가능 금속으로 칭함)보다 높은 이온화 경향을 가진 경우에는, 합금 가능 금속으로 이루어진 부재를 합금 불가능 금속의 용액 용액에 침지한다. 이렇게 함으로써, 상기 부재를 구성하는 합금 가능 금속의 일부가 합금 불가능 금속으로 치환될 수 있다. 치환량은 부재를 상기 용액에 침지하는 시간, 용액 내 금속염의 함량, 또는 용액의 온도를 적절히 조정함으로써 목적하는 대로 조절할 수 있다. 특히, 부재를 상기 용액에 침지하는 시간이 길어지면 치환량은 그에 따라 증가한다. 마찬가지로, 용액 내의 금속염 함량이 증가되거나 용액의 온도가 높아지면 치환량은 증가한다.

이와 다르게는, 배열 금속 재료를 양극을 마주하도록 위치할 음극 기재의 면 또는 집전부가 될 면에 배열하는 것을 전기도금, 비전기(또는 화학) 도금, 레이저 도금, 스퍼터링, 저항 가열 증착, 전자빔 증착, 클러스터 미온 빔 증착, 열유도 CVD, 저압 CVD, 플라즈마 CVD, 또는 레이저 CVD에 의해 합금 불가능 금속의 레이저가 음극 기재 상에 축적되도록 하여 행할 수 있다. 이들 외에도, 스크린 인쇄법을 사용하여 합금 불가능 금속을 함유하는 잉크 또는 페이스트를 음극 기재 상에 도포하는 방식을 채택할 수도 있다.

상기 방법을 외에도, 하기 방법을 채택할 수 있다. 즉, 음극 집전부의 역할을 할 수 있는 합금 불가능 금속으로 이루어진 부재를 제공하고, 이 부재 상에 스퍼터링, 저항 가열 증착, 전자빔 증착, 클러스터 미온 빔 증착, 열유도 CVD, 저압 CVD, 플라즈마 CVD, 또는 스크린 인쇄법과 같은 코팅법을 사용하여 합금 가능한 금속으로 이루어진 층을 형성시킬 수 있다.

이 경우, 합금 불가능 금속으로 이루어진 부재는 판상 형태, 포일 형태, 편향 금속 형태, 팽창 금속 형태 또는 메쉬 형태로 성형할 수 있다.

합금 가능 금속(즉, 리튬과 합금을 이룰 수 있는 금속)의 구체적인 예는 Al, Mg, K, Na, Ca, Sr, Ba, Si, Ge, Sb, Pb, In 및 Zn이다. 이들 중 Al, Mg, Ca 및 Pb가 가장 적절하다.

합금 불가능 금속(즉, 리튬과 합금을 이룰 수 없는 금속)의 구체적인 예는 Ni, Ti, Cu, Ag, Au, Pt, Fe, Co, Cr, W 및 Mo이다. 이들 중 Ni, Ti, Cu, Pt 및 Fe가 가장 적절하다. 합금 불가능 금속으로 이루어진 부재가 음극 집전부로 기능하기 위해 이 부재는 당연히 이들 금속 중 하나를 함유할 수 있다.

이와 달리, 이 부재는 상기 금속 중 두 가지 이상의 합금으로 이루어질 수도 있다. 또한, 이 부재는 스테인레스 스틸로 이루어질 수도 있다.

합금 가능 금속을 함유하는 분말상 재료로 형성된 층을 갖는 음극에 대해 설명한다.

집전부의 역할을 하는 합금 불가능 금속(즉, 리튬과 합금을 이룰 수 없는 금속)으로 이루어진 부재(이하, 집전 부재로 칭함) 상에, 합금 가능 금속(즉, 리튬과 합금을 이룰 수 있는 금속)을 함유하는 분말상 재료로 이루어진 층을 형성시키는 것은 예를 들어 하기 방법으로 행할 수 있다. 즉, 합금 가능 금속을 함유하는 분말상 재료 또는 합금 가능 금속(즉, 리튬과 합금을 이룰 수 있는 금속)과 합금 불가능 금속(즉, 리튬과 합금을 이룰 수 없는 금속)으로 이루어진 합금으로 된 분말상 재료를 먼저 제공한다. 이들 분말상 재료 중 어느 하나를 결합제인 수지 또는 저융점 유리와 잘 혼합한다. 그 생성물을 유기 용매와 잘 혼합하여 소정의 점도를 갖는 페이스트를 얻는다. 이렇게 하여 얻은 페이스트를 집전 부재 상에 도포하고, 이어서 건조 또는 소결 처리한다.

수지 (즉, 결합제 수지)는 전해질 용액에 대해 안정한 수지일 것이 요망된다.

이러한 결합제 수지의 구체적인 예는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디에탄 중합체 및 실리콘 수지이다. 이들 외에도, 가교가 많이 될 수 있는 중합체 또한 사용할 수 있다.

이들 결합제 수지가 결합제로서 선별적으로 사용되는 경우, 활성 물질은 이미하게 방출되지만 충전 및 방전 교대로 반복되면 집전 성능이 점차 저하되는 경향이 있다. 이러한 문제의 발생을 방지하기 위해서는, 상기 분말상 재료 중 어느 것에서나 적절한 도전성 보조제를 함유시키는 것이 바람직하다. 이렇게 함으로써 분말상 재료층에 개선이 이루어진다.

상기와 같은 도전성 보조제는 케텐 블랙(ketjen black, 상표명) 및 아세틸렌 블랙과 같은 카본 블랙 및 흑연을 분말 형태로 포함할 수 있다. 이들 중, 흑연이 가장 적절하다. 특히, 결정면에 평행한 방향으로 큰 크고 결정면에 수직인 방향으로 작은 형태를 가지며 벌크 밀도가 0.1 이하인 플레이크 상 흑연을 도전성 보조제로 사용하는 경우에는, 플레이크상 흑연이 전기 전도도가 크기 때문에 전해질 용액의 보유면에 서도 개선을 제공하면서 집전 성능의 향상이 이루어지고, 또한 분말상 재료로 이루어진 음극에 입피드스 면에서 감소가 이루어진다는 뛰어난 이점이 제공된다.

상기 집전 부재에 있어서, 그의 표면이 합금 불가능 금속으로 이루어진 도전성 재료로 이루어질 필요가 있다.

집전 부재는 플레이트상 형태, 포일상 형태, 메쉬 형태, 다공성 형태상 스폰지 형태, 편향 금속 형태 또는 팽창 금속 형태로 성형될 수 있다.

집전 부재를 구성하는 합금 불가능 금속(즉, 리튬과 합금 불가능한 금속)의 구체적인 예는 Ni, Cu, Ti, Co, Al, Ag, Au, Pt, Fe 또는 스테인레스 스틸이다.

높은 팽창계수를 갖는 도전층에 대해 설명한다.

높은 팽창 계수를 갖는 도전층은 슈퍼터링, 저항 가열 증착, 전자빔 증착, 클러스터 이온빔 증착, 열유도 CVD, 저압 CVD, 플라즈마 CVD, 레이저 CVD, 전기 도금, 비전기(또는 화학) 도금 또는 레이저 도금에 의해 형성될 수 있다. 이들 외에도, 주어진 높은 팽창 계수를 갖는 도전성 재료를 함유하는 잉크를 스크린 인쇄법에 의해 도포하는 방법을 채택할 수 있다.

높은 팽창 계수를 갖는 도전층은 Sn, Sn-Bi 합금, Sn-Pb 합금, Zn-Al 합금, Cu-Zn 합금 또는 Cd-Zn 합금과 같은 금속이나 합금으로 형성될 수 있다. 필요시에는, 도전층을 Au, Ag, Al 및 이들 금속의 합금 중에서 선택된 금속 또는 합금으로 형성시킬 수 있다. 또한, 도전층은 도전성 재료와 결합제인 유기 중합체 재료의 미립자의 혼합물로 이루어진 도전성 잉크로 형성될 수도 있다. 이 경우에는, 도전층은 통상 스크린 인쇄법에 의해 형성된다.

도전성 잉크에 함유되는 상기 유기 중합체 재료에는 불소-함유 수지, 폴리올레핀, 실리콘 수지 및 기타 가교가 없이 될 수 있는 수지 등이 있다. 바람직한 실시태양에서는, 결합제인 상기 유기 중합체 재료가 그의 유리 전이 온도가 실질적으로 사용되는 온도 범위의 최적 온도보다 낮도록, 구체적으로는 예를 들면 -30°C 이하인 것이 요망된다.

음극의 표면을 에칭 처리시켜 표면적이 증가되도록 한 경우에 대해 설명한다.

상기한 바와 같이, 합금 가능 금속(즉, 리튬과 합금 가능한 금속)을 함유하는 재료로 이루어진 부재 및 합금 불가능 금속(즉, 리튬과 합금 불가능한 금속)으로 이루어진 집전 부재로 이루어지는 본 발명에 따른 음극은 음극의 표면을 에칭 처리시킴으로써 표면적을 증가시킬 수 있다.

이 경우, 에칭 처리는 화학적 에칭, 전기화학적 에칭 또는 플라즈마 에칭을 통해 수행할 수 있다.

화학적 에칭은 대상의 표면을 산 또는 알칼리 에칭 용액과 반응시킴으로써 에칭시키는 방식으로 행한다.

산을 합금 가능 금속(즉, 리튬과 합금 가능한 금속)으로 하여 이루어진 부재의 에칭에 사용할 수 있는 산으로는, 인산, 황산, 염산, 질산, 아세트산, 플루오르화 수소산 및 이들 중 두 가지 이상의 혼합물을 들 수 있다. 유사하게, 알칼리로는 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화리튬 및 이들 중 두 가지 이상의 혼합물을 들 수 있다.

Mg를 합금 가능 금속으로 하여 이루어진 부재의 에칭에 사용할 수 있는 에칭 용액으로는, 질산, 황산 및 염산 중에서 선택한 한 가지 이상의 산의 용액을 들 수 있다.

이들 외에, 상기 산들의 암모늄염의 용액이 또한 사용할 수 있다.

Ni를 합금 불가능 금속(즉, 리튬과 합금 불가능한 금속)으로 하여 이루어진 부재의 에칭에 사용할 수 있는 에칭 용액으로는, 질산과 같은 묽은 산의 용액을 들 수 있다.

Al을 합금 불가능 금속을 하여 이루어진 부재의 에칭에 사용할 수 있는 에칭 용액으로는, 황산, 염산, 질산 및 아세트산 중에서 선택된 한 가지 이상의 산의 용액을 들 수 있다. 이들 외에, 염화제2구리 또는 염화제2철의 용액 및 암모니아수를 또한 사용할 수 있다.

Ti를 합금 불가능 금속을 하여 이루어진 부재의 에칭에 사용할 수 있는 에칭 용액으로는, 플루오르화수소산 및 인산 중에서 선택된 한 가지 이상의 산의 용액을 들 수 있다.

화학적 에칭을 행하는 경우에는 언제나, 합금 가능 금속(즉, 리튬과 합금 가능한 금속)에 대한 에칭 속도가 합금 불가능 금속(즉, 리튬과 합금 불가능한 금속)에 대한 속도와 상이하도록 선택적인 에칭 특성을 갖는 적절한 에칭 용액을 선택적으로 사용하는 것이 요망된다.

전기화학적 에칭은 처리 대상과 전해질 용액 내의 상대 전극 사이에 전기장을 인가하여 대상으로부터 전해질 용액 내로 금속 이온을 전기화학적으로 방출시키는 방식으로 행한다.

Al-부재의 전기화학적 에칭에 사용할 수 있는 전해질 용액으로는, 인산, 황산 및 크롬산 용액을 사용할 수 있다. 이들 외에, 상기 산들의 혼합물의 용액을 또한 사용할 수 있다.

Cu-부재의 전기화학적 에칭에 사용할 수 있는 전해질 용액으로는, 인산 등의 용액이 있다.

플라즈마 에칭은 에칭 가스로부터 플라즈마를 발생시켜 반응성 이온 또는 라디칼을 제조하고, 처리 대상을 상기 반응성 이온 또는 라디칼과 반응시킴으로써 상기 대상을 에칭하는 방식으로 행한다.

사용할 수 있는 에칭 가스로는, 테트라플루오로메탄, 테트라플루오로에탄, 염소 가스, 트리플로로모노플루

오로메탄, 디클로로디플루오로메탄 및 클로로트리플루오로메탄을 들 수 있다.

본 발명에서의 음극에 대한 표면 코팅에 대해 설명한다. 상술한 바와 같이, 본 발명에서는 리튬 이온이 통과할 수 있도록 하면서도 충전시에 침착되는 리튬 금속이 통과하는 것을 막는 성질을 가진 절연 필름 또는 반도체 필름으로 음극의 표면을 덮을 수 있다. 이 경우, 침착된 리튬이 전해질 용액과 직접적으로 접촉하는 것이 방지되고, 활성 리튬이 반응하여, 충전에 기여하지 않는 반응 생성물을 형성하는 것이 방지되며, 그 결과 충전 및 방전 사이클 수명이 연장된다는 이점이 제공된다. 또한, 이 경우에 음극이 분말상 재료로 형성된다면 상기한 표면 코팅이 음극의 표면에서 제거되는 것을 방지한다.

음극의 표면을 코팅할 수 있는 재료로는, 다공성 구조 또는 리튬 이온의 통과를 허용할 수 있는 분자 구조를 갖는 재료가 사용된다. 이러한 분자 구조를 가진 재료로는, 대환 에테르 구조를 가진 호합물, 복수의 페놀 단위를 갖는 큐플레이트(cupulate) 시클릭 화합물 및 에테르 결합을 가진 고분자량 화합물과 같은 고분자량 화합물을 들 수 있다.

이러한 다공성 구조를 가진 재료는, 코팅막의 형성 후에 용출될 수 있는 전해질 염 등과 같은 적절한 재료가 도포될 코팅막에 함유된 방식, 또는 발포제 또는 용이하게 열분해될 수 있는 재료가 도포될 코팅막에 함유된 방식으로 형성될 수 있다.

본 발명의 음극 단부에 대해 설명한다.

상술한 바와 같이, 전력을 송출 또는 인입하는 음극 단부는 음극의 집전부로 부터 연장되어 있다. 음극 단부의 형성은 레이저 용접, 스폿트 용접 또는 땀납 연결에 의해 집전부에 도전성 재료를 전기적으로 연결시키는 방법에 의해 행할 수 있다. 집전부가 두 부재 사이에 삽입되는 경우에는, 전력 송출 또는 인입 단부에 전기적으로 연결될 수 있는 송출부를 집전부에 사전에 형성시키는 것이 요망된다.

[양극]

양극은 양극 집전부, 양극 활성 물질, 도전성 보조제 및 결합제로 구성된다. 특히, 양극은 양극 활성 물질, 도전성 보조제 및 결합제의 혼합물을 양극 집전부의 역할을 할 수 있는 부재 상에 배치함으로써 형성된다.

도전성 보조제에는 케첸 블랙(ketjen black, 상표명) 및 아세틸렌 블랙과 같은 카본 블랙 및 분할 형태 또는 섬유 형태의 흑연 등이 있다.

결합제는 전해질 용액에 대해 안정할 것이 요구된다. 이러한 결합제의 구체적인 예는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 이틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디에탄 공중합체이다.

양극 집전부는 전류를 공급하여 충전 및 방전 사이클 수행시에 이 전류가 전극 반응에 효율적으로 소비될 수 있게 하거나, 발생된 전류를 집전하는 역할을 한다. 양극 집전부는 따라서 높은 전기 전도도를 가지면서 배터리 반응에 대해 불활성인 재료로 구성될 것이 요구된다. 양극 집전부를 구성하는 재료에는 Ni, Ti, Cu, Al, Pt, V, Au, Zn, 스테인레스 스틸과 같은 이들 금속 중 두 가지 이상의 합금 등이 있다.

양극 집전부 부재는 플레이트 상 형태, 포일상 형태, 메시 형태, 다공성 형태상 스폰지 형태, 편향 금속 형태 또는 팽창 금속 형태로 성형될 수 있다.

양극 활성 물질로는, 전이 금속 산화물 및 전이 금속 황화물로 이루어진 군에 서 선택된 화합물이 통상 사용된다. 이들 전이 금속 산화물 및 전이 금속 황화물의 금속에는 부분적으로 d-궤질 또는 f-궤질을 갖는 금속이 포함될 수 있다. 이러한 금속의 구체적인 예는 Sc, V, 리튬족, 악티늄족, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag 및 Au이다. 이들중, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu가 가장 적절하다.

양극 활성 물질은 리튬과 혼합된 상기 전이금속 산화물 및 전이금속 황화물 중 어느 하나로 이루어지는 것이 바람직하다. 이러한 리튬 함유 양극 활성 물질이 사용되는 경우에는 리튬 함유 음극을 미리 제조하는 것이 필요하지 않고, 이로 인해 배터리 제조 공정이 단순화될 수 있다는 이점이 제공된다. 리튬 함유 양극 활성 물질은 수산화리튬 또는 리튬염을 사용하여 전이금속 산화물 또는 전이금속 황화물을 얻는 방법에 의해 제조할 수 있다. 이와 달리, 소정 전이금속 산화물 또는 전이금속 황화물과 수산화리튬, 질산리튬 또는 탄산리튬의 용이하게 열분해될 수 있는 혼합물을 제공하고, 이 혼합물을 열처리하는 방법에 의해 제조할 수도 있다.

[분리자]

분리자는 음극과 양극 사이에 배치되며, 양극과 음극에서 그들 사이의 내부 단락이 발생하는 것을 방지하는 역할을 한다. 그 밖에, 분리자는 전해질 용액을 보유하는 역할도 한다.

분리자는 리튬 이온이 통과하도록 할 수 있는 다공성 구조를 가질 것이 요구되며, 전해질 용액 내로 용해되지 않고 그에 대해 안정할 것이 또한 요구된다. 분리자는 통상 유리, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 불소 함유 수지, 또는 폴리이미드로 된 미세공 구조를 갖는 막 또는 부직포로 구성된다. 그렇지 않으면, 분리자는 모두 다수의 세공을 가진 금속 산화물 필름 또는 금속 산화물과 결합된 수지 필름으로 구성될 수 있다. 바람직한 실시태양에서, 분리자는 다중층 금속 산화물 필름으로 구성된다. 이 경우, 분리자는 돌출부가 통과하는 것을 효과적으로 방지하며, 이 때문에 양극과 음극 사이에 내부 단락 발생이 바라던 대로 방지된다. 또 다른 바람직한 실시태양에서, 분리자는 불연성 불소 함유 수지, 유리 또는 금속 산화물 필름으로 구성된다. 이 경우에는 안전성 면에서 향상이 이루어질 수 있다.

[전해질]

본 발명에서, 적절한 전해질은 그 자체로, 이 전해질이 용매에 용해된 용액으로, 또는 이 용액을 젤라틴 화제를 사용하여 고정시킨 재료로 사용할 수 있다. 그러나, 적절한 전해질을 용매에 용해시켜 수득한 전해질 용액은 통상 이 전해질 용액이 분리자에 보유된 방식으로 사용된다.

전해질의 전기 전도도는 높을 수록 좋다. 특히, 25°C에서의 전기 전도도가 바람직하게는 1×10^{-3} S/cm 이상, 더욱 바람직하게는 5×10^{-3} S/cm 이상의 전해질 또는 전해질 용액을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 사용할 수 있는 전해질에서는 H_2SO_4 , HCl 및 HNO_3 와 같은 무기산; Li^+ (리튬 이온)과 BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , $3F_3SO_3^-$ 또는 $BFPh_4^-$ (Ph는 페닐기임)와 같은 루이스산 이온이 염; 및 상기 염 중 두가지 이상의 혼합물 등이 있다.

상기 지지 전해질 외에도, 상기한 루이스산 이온과 나트륨 이온, 칼륨 이온, 테트라알킬암모늄 이온 등과 양이온과의 염 또한 사용할 수 있다.

어느 경우이든, 예를 들어 감압 하에서의 열처리에 의해 상기 염을 탈수 또는 탈산소화시킨 후에 사용하는 것이 바람직하다.

전해질이 용해되는 용매에는 아세트니트릴, 벤조니트릴, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디메틸포름아미드, 테트라히드로푸란, 니트로벤젠, 디클로로에탄, 디에톡시에탄, 1,2-디메톡시에탄, 클로로벤젠, γ -부티로락톤, 디옥솔란, 솔놀란, 니트로메탄, 디메틸 술파이드, 디메틸 옥사이드, 메틸 포르메이트, 3-에틸-2-옥사졸리딘, 2-메틸테트라히드로푸란, 3-프로필시도논, 아산화황, 포스포릴 클로라이드, 티오닐 클로라이드, 술폰닐 클로라이드 및 이들 중 두 가지 이상의 혼합물이 있다.

이들 용매에 있어서, 용매를 사용하기 전에 활성화 알루미늄, 분자체, 오산화 인 또는 염화 칼슘을 사용하여 탈수화시키는 것이 바람직하다. 이와 다르게는, 알칼리 금속의 존재 하에 불활성 가스로 이루어진 대기 중에서 이들을 중류시켜 수분 및 이물질을 제거하는 것도 가능하다.

전해질의 누출을 방지하기 위해서는 적절한 제탈탄화제를 사용하여 전해질을 젤라틴화하는 것이 바람직하다.

이 경우 사용할 수 있는 젤라틴화제에는 전해질 용액의 용매를 흡수하여 팽창하는 성질을 가진 중합체가 있다.

이러한 중합체의 구체적인 예는 폴리메틸렌 옥사이드, 폴리비닐 알코올 및 폴리아크릴아미드 등이다.

[2차 리튬 전지의 형태 및 구조]

본 발명에 따른 재충전식 리튬 배터리의 형태에 대해 특별한 제한은 없다.

본 발명에 따른 재충전식 리튬 배터리는 평평한 원형(또는 주화형), 실린더형, 각주형 또는 시이트형의 형태일 수 있다. 재충전식 리튬 배터리가 나선감기식 실린더 형태로 형성되는 경우, 음극, 분리자 및 양극은 나열된 순서대로 배열되고 나선형으로 감긴다. 이렇게 함으로써 배터리 면적이 희망대로 증가될 수 있고, 충전 및 방전 사이클 수행시에 높은 전류가 흐르게 할 수 있다는 이점이 제공된다. 재충전식 리튬 배터리를 각주 형태로 형성하는 경우에는 재충전식 리튬 배터리를 내장하는 장치의 공간을 효과적으로 활용할 수 있다는 이점이 있다.

본 발명에 따른 재충전식 리튬 배터리의 구조는 단일층 구조 또는 적층 구조를 임의로 선택할 수 있다.

제6도는 본 발명에 따른 단일층 구조 형식의 평평한 재충전식 리튬 배터리의 일실시예를 보여주는 개략적 단면도이다. 제7도는 본 발명에 따른 나선감기식 실린더형 재충전식 리튬 배터리의 일실시예를 보여주는 개략적 단면도이다.

제6도 및 제7도에서, 참조 번호 300 및 400은 각각 음극 집전부를, 참조 번호 301 및 401은 각각 음극을, 참조 번호 303 및 403은 각각 양극을, 참조 번호 305 및 405는 각각 음극 단부(또는 음극 캡)를, 참조 번호 306 및 406은 각각 양극 캡을, 참조 번호 307 및 407은 각각 분리자 및 전해질을, 참조 번호 310 및 410은 각각 절연 패킹을, 그리고 참조 번호 411은 절연 플레이트를 나타낸다.

제6도 및 제7도에 나타난 구조의 재충전식 배터리의 제품화는 예를 들어 하기 방법으로 행할 수 있다. 즉, 음극(301, 401) 및 양극(303, 403) 사이에 삽입된 분리자(307, 407)로 이루어진 결합체를 양극 캡(306, 406) 내에 위치시킨다. 그 다음, 전해질을 그 안으로 투입한다. 그 결과물을 음극 캡(305, 405) 및 절연 패킹(310, 410)과 조립하고, 이어서 누출 방지 처리를 행한다. 이렇게 하여 재충전식 배터리를 얻는다.

재충전식 배터리의 구성 재료의 제조 및 재충전용 배터리의 제품화는 바람직하게는 수분이 없는 건조 대기 분위기 또는 수분이 없는 건조 불활성 가스 분위기 중에서 행한다.

절연 패킹(310, 410)의 성분으로는, 불소 함유 수지, 폴리아미드 수지, 폴리술폰 수지 또는 각종 고무를 사용할 수 있다.

말봉은 대개 제6도 및 제7도에 나타난 것과 같은 절연 패킹 등의 가스켓을 사용하여 행한다. 이 외에도 유리 말봉, 접착제 말봉 용접 또는 망납에 의해 말봉을 행할 수 있다.

제7도에 나타난 절연 플레이트(411)의 성분으로는 유기 수지 및 세라믹을 사용할 수 있다.

양극 캡(306, 406) 및 음극 캡(305, 405)은 모두 스테인레스 스틸, 티탄 도금 스틸, 구리 도금 스틸 또는 니켈 도금 스틸로 구성될 수 있다.

제6도 및 제7도에 나타난 구조 모두에서 양극 캡(306, 406)은 배터리 케이스로도 역할하도록 설계되어 있다. 배터리 케이스를 별도로 사용하는 경우에, 배터리 케이스는 아연과 같은 금속, 스테인레스 스틸과 같은 합금, 폴리프로필렌과 같은 플라스틱 또는 금속 또는 유리 섬유와 플라스틱의 복합재로 구성될 수 있다.

제6도 및 제7도에는 나타나 있지 않으나, 제6도 및 제7도에 나타난 구조 중 어느 것에도 적절한 안전 밸브를 채용할 수 있다.

이하에서, 실시예를 참고로 하여 본 발명을 보다 상세히 설명하지만, 실시예는 예시적인 것일뿐 본 발명의 범위가 이를 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[실시예 1]

제6도에 나타난 형상의 재충전식 리튬 배터리를 다음의 방법으로 제조하였다.

[음극 형성]

먼저, Ti를 50%, Al를 50% 함유하는 Ti-Al 합금(Ti는 리튬과 합금 불가능한 금속에 속함)으로 이루어진 포일을 준비하였다. Ti-Al 합금을 표면 폴리싱 처리하여 표면에 연마된 50 μ m 두께의 Ti-Al 합금 포일을 얻었다.

이어서, Ti-Al 합금 포일을 5% 수산화 칼륨 수용액에 5분 동안 침지시켜서, Ti-Al 합금 포일의 표면을 에칭시켰다. 이와 같이 처리된 Ti-Al 합금 포일을 순수로 세척한 다음 건조시켰다. 그에 따라서 음극을 얻었다.

상기에서, 양극에 대해 반대편에 있는 Ti-Al 합금 포일의 표면에 있어서, 트레이서법에 의해 측정된 표면 조도는 표면 폴리싱 처리 및 에칭 처리를 통해 중앙선 평균 조도가 0.6 μ m 이하, 최대 높이 R_{max} 가 3.6 μ m로 조정되었으며, 80 μ m의 측정 길이 L에 대해서 거칠게 된 피크의 수는 7개 이었다.

[양극 형성]

이산화 망간 전해질을 탄산 리튬과 1:0.4의 혼합비로 혼합한 다음, 800°C에서 열처리하여 산화리튬망간을 얻었다. 생성된 산화리튬망간과 3 중량%의 분말상 아세틸렌 블랙 및 5 중량 %의 분말상 폴리비닐리덴 플루오라이드를 혼합하였다. 생성물을 N-메틸-2-피롤리돈과 혼합하여 페이스트상 생성물을 얻었다.

생성된 페이스트상 생성물을 알루미늄 포일의 표면에 도포한 다음 건조시켰다. 그에 따라서 양극을 얻었다.

[전해질 용액의 제조]

동량 혼합비의 에틸렌 카르보네이트(EC) 및 메톡시 카르보네이트(DMC)로 이루어진 수분이 없는 혼합 용매를 준비하였다. 1 M(몰/l)의 테트라플루오로 붕산 리튬을 혼합 용매에 용해시켰다. 그에 따라서 전해질 용액을 얻었다.

[분리자의 형성]

폴리프로필렌제 부착포, 다수의 소공이 있는 폴리프로필렌 막 필름, 및 다른 폴리프로필렌제 부착포를 순서대로 적층하여 두께 50 μ m의 복합체를 수득하였다. 그에 따라서 분리자를 얻었다.

[재충전식 리튬 배터리의 조립]

재충전식 리튬 배터리의 조립은 건조 아르곤 대기 하에서 행하였다. 분리자를 양극과 음극 사이에 끼우고, 생성물을 티탄 피복 강철제 양극 캔에 삽입하였다. 이어서, 전해질 용액을 양극 캔에 주입하였다. 생성물을 티탄 피복 강철제 음극 캔과 불화 고무제의 절연 패키징으로 밀봉하였다. 그에 따라서 재충전식 리튬 배터리를 얻었다.

[실시예 2]

음극을 이하의 방법으로 형성시키고, 분리자로서 다수의 소공이 있는 25 μ m 두께의 폴리프로필렌 막필름을 사용한 것 외에는, 실시예 1에 나타난 것과 동일한 방법으로 제6도에 나타난 형상의 재충전식 리튬 배터리를 제조하였다.

음극은 다음의 방법으로 형성시켰다. 즉, 먼저 30 μ m 두께의 알루미늄 포일을 준비하였다. 알루미늄 포일을 5% 수산화 칼륨 수용액에 5분 동안 침지시켜서, 알루미늄 포일의 표면을 에칭시켰다. 이와 같이 처리된 알루미늄 포일을 순수로 세척한 다음 건조시켰다. 이어서, 생성된 알루미늄 포일을 50°C로 유지된 20% 염화 니켈 수용액에 5분 동안 침지시켜서, 알루미늄 포일의 반대편 면을 부분적으로 니켈(리튬과 합금 불가능한 금속에 속함)로 치환시켰다. 이와 같이 처리된 알루미늄 포일을 순수로 세척한 다음, 150°C에서 건조시켰다. 이 경우, 양극에 대해 반대편에 있는 알루미늄 포일의 표면에 있어서, 트레이서법에 의해 측정된 표면 조도는 중앙선 평균 조도가 0.4 μ m 이하, 최대 높이 R_{max} 가 2.0 μ m로 조정되었으며, 80 μ m의 측정 길이 L에 대해서 거칠게된 피크의 수는 6개 이었다.

[실시예 3]

전류 집전면 위의 알루미늄 포일의 처리면을 유리 전이 온도 -30°C의 에폭시 수지에 은 미립자를 분산시켜서 얻은 도전성 잉크를 스크린 인쇄법에 의하여 도포한 다음, 감압 조건 하, 150°C에서 열처리함으로써, 상기 면 위에 도전층을 형성시킨 것 외에는, 실시예 2에 나타난 것과 동일한 방법으로 제6도에 나타난 구조의 재충전식 리튬 배터리를 제조하였다.

[실시예 4]

음극을 이하의 방법으로 형성시킨 것 외에는; 실시예 1에 나타난 것과 동일한 방법으로 제6도에 나타난 구조의 재충전식 리튬 배터리를 제조하였다.

즉, 먼저 표면에 연마된 30 μ m 두께의 알루미늄 포일을 준비하였다. 알루미늄 포일을 5% 불화수소산 수용액에 5분 동안 침지시켜서, 알루미늄 포일의 표면을 에칭시켰다. 이와 같이 처리된 알루미늄 포일을 순수로 세척한 다음 건조시켰다. 이어서, 생성된 알루미늄 포일을 황산 구리 및 황산을 함유하는 수용액에

침지시켜서, 알루미늄 포일의 반대편 면을 두께 50 μ m로 구리(구리는 리튬과 합금 불가능한 금속에 속함)로 도금시켰다. 이와 같이 처리된 알루미늄 포일을 순수로 세척한 다음, 150 $^{\circ}$ C에서 진공 건조시켰다. 이어서, 전류 집전면 위의 알루미늄 포일의 표면을 스퍼터링법에 의하여 Sn-Bi 합금으로 두께 500 μ m로 침착시켜서 도전층을 형성시켰다. 그에 따라서 음극을 얻었다.

이 경우, 양극에 대해 반대편에 있는 알루미늄 포일의 표면에 있어서, 트레이서법에 의해 측정된 표면 조도는 표면 폴리싱 처리 및 에칭 처리를 통해 중앙선 평균 조도가 0.3 μ m이하, 최대 높이 R_{max} 가 1.7 μ m로 조정되었으며, 80 μ m의 측정 길이 L에 대해서 거칠게 된 피크의 수는 8개 이었다.

[실시예 5]

음극을 이하의 방법으로 형성시킨 것 외에는, 실시예 1에 나타난 것과 동일한 방법으로 제6도에 나타난 형상의 재충전식 리튬 배터리를 제조하였다.

즉, 평균 입자 크기가 300 메쉬인 분말상 알루미늄, 결합제인 분말상 폴리비닐리덴 플루오라이드, 아세틸렌 블랙, 및 플라이크상 흑연을 89 : 5 : 3 : 3의 중량 혼합비로 혼합하였다. 생성 혼합물을 N-메틸-2-피롤리돈과 혼합하여 페이스트상 생성물을 수득하였다. 생성된 페이스트상 생성물을 두께 35 μ m의 Sn 도금 구리 포일의 표면 위에 도포하였다. Sn 도금 구리 포일의 표면 위에 형성된 피복물의 두께를 롤 압축기에 의하여 균일하게 한 후, 150 $^{\circ}$ C에서 진공 건조시켜서 70 μ m 두께의 음극을 얻었다.

[실시예 6]

음극을 이하의 방법으로 형성시킨 것 외에는, 실시예 1에 나타난 것과 동일한 방법으로 제6도에 나타난 구조의 재충전식 리튬 배터리를 제조하였다.

즉, 평균 입자 크기가 300 메쉬인 분말상 알루미늄, 평균 입자 크기가 0.1 미만의 초미립 분말상 니켈, 및 결합제인 메틸 셀룰로오스를 90 : 5 : 5의 중량 혼합비로 혼합하였다. 생성 혼합물을 크실렌과 혼합하여 페이스트상 생성물을 수득하였다. 생성된 페이스트상 생성물을 두께 35 μ m의 니켈 도금 할 천공 금속 포일의 표면 위에 도포하였다. 포일의 표면 위에 형성된 피복물의 두께를 롤 압축기에 의하여 균일하게 한 후, 100 $^{\circ}$ C에서 건조시켰다. 생성물을 감압 조건하, 700 $^{\circ}$ C에서 소결 처리하였다.

이어서, 수득된 생성물을 50 $^{\circ}$ C로 유지된 20% 염화 니켈 수용액에 5분 동안 침지시켜서, 포일 위에 형성된 피복물의 분말상 알루미늄을 부분적으로 니켈로 치환시킨 후, 순수로 세척한 다음, 190 $^{\circ}$ C에서 진공 건조시켜서, 60 μ m 두께의 음극을 얻었다.

[실시예 7]

음극을 이하의 방법으로 형성시킨 것 외에는, 실시예 1에 나타난 것과 동일한 방법으로 제6도에 나타난 구조의 재충전식 리튬 배터리를 제조하였다.

즉, 평균 입자 크기가 250메쉬인 분말상 Ni-Al 합금(혼합물 40% : 60%) 및 결합제인 메틸 셀룰로오스를 중량 혼합비 90 : 10으로 혼합하였다. 생성 혼합물을 크실렌과 혼합하여 페이스트상 생성물을 수득하였다. 생성된 페이스트상 생성물을 두께 35 μ m의 폭이 넓은 니켈 금속 포일의 표면 위에 도포하였다. 포일의 표면 위에 형성된 피복물의 두께를 롤 압축기에 의하여 균일하게 한 후, 100 $^{\circ}$ C에서 건조시켰다. 생성물을 감압 조건하, 700 $^{\circ}$ C에서 소결 처리하였다.

이어서, 수득된 생성물을 5% 수산화 칼륨 수용액에 5분 동안 침지시켜서, 포일 위에 형성된 피복물의 표면을 에칭시킨 후, 순수로 세척한 다음, 150 $^{\circ}$ C에서 진공 건조시켜서, 50 μ m 두께의 음극을 얻었다.

[실시예 8]

음극을 이하의 방법으로 형성시킨 것 외에는, 실시예 1에 나타난 것과 동일한 방법으로 제6도에 나타난 구조의 재충전식 리튬 배터리를 제조하였다.

즉, 평균 입자 크기가 300 메쉬인 분말상 Li-Al 합금(혼합물 50% : 50%), 평균 입자 크기가 150 메쉬인 분말상 미그네슘, 및 결합제인 아세틸 셀룰로오스를 중량 혼합비 45 : 45 : 10으로 혼합하였다. 생성 혼합물을 크실렌과 혼합하여 페이스트상 생성물을 수득하였다. 생성된 페이스트상 생성물을 두께 35 μ m의 폭이 넓은 니켈 금속 포일의 표면 위에 도포하였다. 포일의 표면 위에 형성된 피복물이 두께를 롤 압축기에 의하여 균일하게 한 후, 100 $^{\circ}$ C에서 건조시켰다. 생성물을 감압 조건하, 700 $^{\circ}$ C에서 소결 처리하였다.

이어서, 수득된 생성물을 5% 수산화 칼륨 수용액에 5분 동안 침지시켜서, 포일 위에 형성된 피복물의 표면을 에칭시킨 후, 순수로 세척한 다음, 150 $^{\circ}$ C에서 진공 건조시켜서, 60 μ m 두께의 음극을 얻었다.

[실시예 9]

음극을 이하의 방법으로 형성시킨 것 외에는, 실시예 1에 나타난 것과 동일한 방법으로 제6도에 나타난 구조의 재충전식 리튬 배터리를 제조하였다.

즉, 크실렌에 용해시킨 테트라플루오로에틸렌 및 비닐 에테르의 공중합체(상품명: 슈퍼 코낙 (SUPER KONAC) F, 니폰 우시 가부시끼가이샤제)의 용액을 불화붕소리튬을 1중량%의 양으로 함유하는 디메틸 카르보네이트의 용액과 혼합하여, 표면 피복을 형성용 피복액을 얻었다. 피복액을 양극에 대해서 반대편에 있는 실시예 4에 기재된 것과 동일한 방법으로 표면 처리된 알루미늄 포일의 표면 위에 스퍼터에 의하여 도포한 후, 감압하, 170 $^{\circ}$ C에서 열처리하여서 포일 위에 형성된 피복물을 건조 경화시켰다. 이어서, 경화된 피복물을 자외선 조사하여, 리튬 이온이 그의 표면을 통과할 수 있는 성질을 갖는 피복 필름을 갖는 음극을 얻었다.

[비교예 1]

음극을 두께 30 μ m의 통상적인 알루미늄 포일로 대체한 것 외에는, 실시예 1에 나타난 것과 동일한 방법으로 제6도에 나타난 구조의 재충전식 리튬 배터리를 제조하였다.

양극에 대해 반대편에 있는 알루미늄 포일의 표면에 있어서, 트레이서법에 의해 측정된 표면 조도는 중앙 선 평균 조도가 $0.15\mu\text{m}$ 이하이고, 최대 높이 R_{max} 가 $0.7\mu\text{m}$ 인 것으로 측정되었고, $80\mu\text{m}$ 의 측정 길이 L에 대해서 거칠게 된 피크의 수는 6개이었다.

[비교예 2]

음극을 표면이 에칭된 두께 $100\mu\text{m}$ 의 알루미늄 포일(니혼 자꾸넨끼 고교 가부시끼가이샤제)로 대체한 것 외에는, 실시예 1에 나타난 것과 동일한 방법으로 제6도에 나타난 구조의 재충전식 리튬 배터리를 제조하였다.

[비교예 3]

음극을 이하의 방법으로 형성시킨 것 외에는, 실시예 1에 나타난 것과 동일한 방법으로 제6도에 나타난 형상의 재충전식 리튬 배터리를 제조하였다.

즉, 천연 분말상 흑연을 2000°C 에서 아르곤 가스 대기 하에서 열처리함으로써 얻은 분말상 흑연, 마세틸렌 블랙 및 플리비닐리덴 플루오라이드를 중량 혼합비 82 : 3 : 5로 혼합하였다. 생성 혼합물을 N-메틸-2-피롤리돈과 혼합하여 페이스트상 생성물을 수득하였다. 생성된 페이스트상 생성물을 두께 $35\mu\text{m}$ 의 구리 포일의 표면 위에 도포하였다. 포일의 표면 위에 형성된 피복물의 두께를 롤 압축기에 의하여 균일하게 한 후, 감압하 150°C 에서 건조시켰다. 그에 따라서 두께 $110\mu\text{m}$ 의 음극을 얻었다.

[시험예]

상기 실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 3에서 수득한 재충전식 리튬 배터리에 대해서, 충전 및 방전 사이클 시험을 통하여 배터리 특성을 평가하였다.

충전 및 방전 사이클 시험은 다음의 방법으로 행하였다. 즉, 각 재충전식 리튬 배터리를 충전 및 방전 장치 HJ-106 (호쿠도 덴코 가부시끼가이샤제) 위에 놓고, 충전 및 방전 조건 0.5°C (각 재충전식 리튬 배터리의 음극 활성 물질로부터 계산된 전기 용량에 근거한 시간당 전기 용량의 0.5배인 전류), 충전시의 단전 전압 4.5V , 체류시간 30분, 및 방전 시의 단전 전압 2.5V 의 조건 하에서 충전과 방전을 교대로 반복하였다.

충전 시의 단전 전압은 전해질 용액의 용매가 분해되는 것이 방지되도록 결정하였다.

충전 및 방전 사이클 시험은 충전부터 시작하였다.

충전 및 방전 사이클 시험에서, 각 재충전식 리튬 배터리에 대하여 재충전식 리튬 배터리 단위 용적 당 배터리 용량 (즉, 에너지 밀도, 즉 방전 에너지 밀도)과 충전 및 방전 사이클 수명을 관찰하였다. 배터리 용량은 충전 및 방전 사이클 3회 반복 후의 공급 용량을 기준으로 하였다. 그리고, 충전 및 방전 사이클 수명은 전압이 4.5V 로 될 때까지 반복된 충전 및 방전 사이클의 수를 기준으로 하였다.

얻어진 관찰 결과를 표 1에 나타내었다. 표 1에서, 실시예 1 내지 9와 비교예 2 및 3에서 수득한 재충전식 리튬 배터리의 에너지 밀도와 관련된 수치는 비교예 1에서 수득한 재충전식 리튬 배터리의 에너지 밀도를 1.0으로 하여 그에 대한 비교값이다. 마찬가지로, 실시예 1 내지 9와 비교예 2 및 3에서 수득한 재충전식 리튬 배터리의 사이클 수명과 관련된 수치는 비교예 1에서 수득한 재충전식 리튬 배터리의 사이클 수명을 1.0으로 하여 그에 대한 비교값이다.

표 1의 결과에 근거하여, 다음과 같은 사실이 얻어졌다. 즉, 본 발명에 속하는 실시예 1 내지 9에서 수득한 재충전식 리튬 배터리는 전체적인 배터리 특성 면에서 비교예 1 내지 3에서 수득한 재충전식 리튬 배터리를 능가하고 있다. 특히, 에너지 밀도에 있어서, 실시예 1 내지 9에서 수득한 재충전식 리튬 배터리는 비교예 1 내지 3에서 수득한 재충전식 리튬 배터리보다 명백히 우수하다. 충전 및 방전 사이클 수명에 있어서, 실시예 1 내지 9에서 수득한 재충전식 리튬 배터리는 비교예 1 및 2에서 수득한 재충전식 리튬 배터리보다 우수한 것이 명백하고, 실시예 1 내지 9에서 수득한 재충전식 리튬 배터리는 에너지 밀도 면에서 그보다 명백히 뒤떨어지는 비교예 3에서 수득한 재충전식 리튬 배터리와 유사하다.

[표 1]

| | 단면 에너지 밀도, 충전 및 방전 사이클 수명 |
|--------------------|---------------------------|
| 실시예 1의 재충전식 리튬 배터리 | 1.4 2.5 |
| 실시예 2의 재충전식 리튬 배터리 | 1.6 3.2 |
| 실시예 3의 재충전식 리튬 배터리 | 1.5 3.7 |
| 실시예 4의 재충전식 리튬 배터리 | 1.6 3.5 |
| 실시예 5의 재충전식 리튬 배터리 | 1.3 3.3 |
| 실시예 6의 재충전식 리튬 배터리 | 1.4 3.5 |
| 실시예 7의 재충전식 리튬 배터리 | 1.4 3.4 |
| 실시예 8의 재충전식 리튬 배터리 | 1.4 3.6 |
| 실시예 9의 재충전식 리튬 배터리 | 1.5 3.7 |
| 비교예 1의 재충전식 리튬 배터리 | 1.0 1.0 |
| 비교예 2의 재충전식 리튬 배터리 | 1.1 1.3 |
| 비교예 3의 재충전식 리튬 배터리 | 1.0 1.2 |

[01] 청구항 설명

청구항 1

음극이 (1) 리튬과 합금 불가능하고 Ni, Ti, Cu, Ag, Au, Pt, Fe, Co, Cr, W 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속(a)을 포함하는 칼렉터 및 (2) 리튬과 합금 불가능하고 Ni, Ti, Cu, Ag, Au, Pt, Fe, Co, Cr, W 및 Mo로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속(a) 및 리튬과 합금 가능하고 Al, Mg, K, Na, Ca, Sr, Ba, Si, Ge, Sb, Pb, In 및 Zn로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 금속(b)를 포함하며 상기 칼렉터와 접촉하는 층을 포함하고, 상기 음극이 상기 층(2)내에 전해질 또는 전해질 용액과 접하고, 양극과 마주보며, 사용시 음극 말단과 연결된 상기 칼렉터 (1)에 이웃한 부분을 가지는 표면 영역을 가지며, 상기 표면 영역 및 상기 부분이 금속(a)을 함유하는 것을 특징으로 하는 적어도 음극, 분리지, 양극, 및 전해질 또는 전해질 용액으로 이루어지고, 상기 음극 말단이 전기적으로 상기 음극과 연결되고 상기 음극 및 양극이 전해질 또는 전해용액과 전기적으로 접하는 재충전식 리튬 배터리.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 음극이 분말형태로 금속(a)을 함유하며 결합제에 의해 칼렉터 (1)에 고정된 부재를 가지며, 칼렉터 (1)이 금속(a) 및 리튬과 합금 불가능한 금속이외의 다른 구성성분을 포함하는 칼렉터 부재를 포함하는 재충전식 리튬 배터리.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 음극이 적어도 금속(a) 및 금속(b)를 함유하는 합금을 포함하는 재충전식 리튬 배터리.

청구항 4

제1항에 있어서, 음극이 금속 (b) 및 금속 (b)와 상이한 에칭률을 가지며 선택적으로 에칭시킬 수 있는 다른 금속을 함유하는 부재를 포함하는 재충전식 리튬 배터리.

청구항 5

제1항에 있어서, 음극이 칼렉터(1)에 함유된 금속(a)를 선택적으로 에칭시켜 수득한 증가된 표면적을 갖는 재충전식 리튬 배터리.

청구항 6

제1항에 있어서, 층(2)내에 있는 표면영역이 표면 불규칙성을 가지며, 전해질 또는 전해질 용액과 접하고 있고 양극과 마주보고 있으며, 표면 불규칙도의 최대 높이 R_{max} 의 1/20에 상응하는 수치와 중앙선 평균 조도 R_a 간의 차가 음극과 양극간의 거리의 1/10 이하가 되도록 거칠게 만든 재충전식 리튬 배터리.

청구항 7

제1항에 있어서, 음극이 식 $1+(4nR_a/L) \geq 1.05$ (여기서, R_a 는 중앙선 평균 조도이고, L 은 측정된 길이이며, n 은 길이 L 당 피크의 수임)를 만족시키는 조도를 갖는 표면을 갖는 재충전식 리튬 배터리.

청구항 8

제1항에 있어서, 음극이 실온에서 금속(b)의 팽창 계수보다 큰 팽창 계수를 갖는 도전층이 제공된 부위를 갖는 재충전식 리튬 배터리.

청구항 9

제8항에 있어서, 도전층이 Sn-Bi 합금, Sn-Pb 합금, Zn-Al 합금, Cu-Zn 합금, Cd-Zn 합금, 및 전해질 또는 전해질 용액과 실질적으로 반응하지 않으며, 불소 수지, 폴리올레핀, 실리콘 수지, 및 가교될 수 있는 고분자량 재료로 이루어진 군 중에서 선택되는 재료로 고정된 전기 전도성 입자를 포함하는 도전성 양극으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 재료로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 재료를 포함하는 재충전식 리튬 배터리.

청구항 10

제9항에 있어서, 고분자량 물질이 불소-함유 수지, 폴리올레핀, 실리콘 수지, 및 고도로 가교도리 수 있는 기타 중합체로 이루어진 군 중에서 선택되는 재충전식 리튬 배터리.

청구항 11

제1항에 있어서, 양극이 리튬을 함유하는 양극 활성재를 포함하는 재충전식 리튬 배터리.

청구항 12

제1항에 있어서, 음극이 전해질 또는 전해질 용액 중에서 용해되지 않으며 리튬 이온은 통과시키지만 충전시 침착된 리튬 금속이 통과하는 것을 방지하는 절연 필름 또는 반도체 필름을 포함하는 표면 피복물을 갖는 재충전식 리튬 배터리.

청구항 13

음극이 (1) 리튬과 합금 불가능하고 Ni, Ti, Cu, Ag, Au, Pt, Fe, Co, Cr, W 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속(a)을 포함하는 컬렉터 및 (2) 리튬과 합금 불가능하고 Ni, Ti, Cu, Ag, Au, Pt, Fe, Co, Cr, W 및 Mo로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속(a) 및 리튬과 합금 가능하고 Al, Mg, K, Na, Ca, Sr, Ba, Si, Ge, Sb, Pb, In 및 Zn로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 금속(b)을 포함하며 상기 컬렉터와 접촉하는 층을 포함하고, 상기 음극이 상기 층(2)내에 전해질 또는 전해질 용액과 접하고, 양극과 마주보며 음극 말단과 전기적으로 연결된 상기 컬렉터 (1)과 인접한 부분을 가지는 표면영역을 가지며, 상기 표면 영역 및 상기 부분이 금속(a)을 함유하는 것을 특징으로 하는 적어도 음극, 분리지, 양극, 및 전해질 또는 전해질 용액으로 이루어지고, 상기 음극 말단이 전기적으로 상기음극과 연결되고 상기 음극 및 양극이 전해질 또는 전해질 용액과 전기적으로 접하는 재충전식 리튬 배터리를 음극.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 음극이 분말형태로 금속(a)을 함유하며 결합제에 의해 컬렉터 (1)에 고정된 부재를 가지며, 컬렉터 (1)이 금속(a) 및 리튬과 합금 불가능한 금속이외의 다른 구성성분을 포함하는 컬렉터 부재를 포함하는 음극.

청구항 15

제13항에 있어서, 음극이 적어도 금속(a) 및 금속(b)을 함유하는 합금을 포함하는 음극.

청구항 16

제13항에 있어서, 음극이 금속(b) 및 금속 (b)와 상이한 예칭물을 가지며 선택적으로 예칭시킬 수 있는 다른 금속을 함유하는 부재를 포함하는 음극.

청구항 17

제13항에 있어서, 음극이 컬렉터 (1)에 함유된 금속(a)을 선택적으로 예칭시켜 수득한 증가된 표면적을 갖는 음극.

청구항 18

제13항에 있어서, 층(2)내에 있는 표면 불규칙성을 가지며, 사용시 전해질 또는 전해질 용액과 접하고 있고 양극과 마주보고 있으며, 표면 불규칙도의 최대 높이 R_{max} 의 1/2에 상응하는 수치와 중앙선 평균 조도 R_a 간의 차가 음극과 양극간의 거리의 1/100이하가 되도록 거칠게 만든 음극.

청구항 19

제13항에 있어서, 음극이 식 $1 + (4\pi R_a / L) \geq 1.05$ (여기서, R_a 는 중앙선 평균 조도이고, L 은 측정된 길이이며, n 은 길이 L 당 피크의 수임)를 만족시키는 조도를 갖는 표면을 갖는 음극.

청구항 20

제13항에 있어서, 음극이 실온에서 금속(b)의 팽창 계수보다 큰 팽창 계수를 갖는 도전층이 제공된 부위를 갖는 음극.

청구항 21

제20항에 있어서, 도전층이 Sn-Bi 합금, Sn-Pb 합금, Zn-Al 합금, Cu-Zn 합금, Cd-Zn 합금, 및 전해질 또는 전해질 용액과 실질적으로 반응하지 않으며, 불소 수지, 폴리올레핀, 실리콘 수지, 및 가교될 수 있는

고분자형 재료로 이루어진 군 중에서 선택되는 재료로 고정된 전기 전도성 입자를 포함하는 도전성 잉크로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 재료로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 재료를 포함하는 음극.

청구항 22

제21항에 있어서, 고분자 물질이 불소-합유 수지, 폴리올레핀, 실리콘 수지, 및 고도로 가교될 수 있는 기타 중합체로 이루어진 군 중에서 선택되는 음극.

청구항 23

제13항에 있어서, 양극이 리튬을 함유하는 양극 활성재를 포함하는 음극.

청구항 24

제13항에 있어서, 음극이 전해질 또는 전해질 용액 중에서 용해되지 않으며 리튬 이온은 통과시키지만 충전시 형성된 리튬 금속이 통과하는 것을 방지하는 절연 필름 또는 반도체 필름을 포함하는 표면 피복물을 갖는 음극.

청구항 25

제1항에 있어서, 층(2)가 금속(a) 및 금속(b)를 포함하고 금속(b)를 50% 이상의 함량비로 함유하는 합금을 포함하는 재충전식 리튬 배터리.

청구항 26

제13항에 있어서, 층(2)가 금속(a) 및 금속(b)를 포함하고 금속(b)를 50% 이상의 함량비로 함유하는 합금을 포함하는 음극.

도 26

도 26

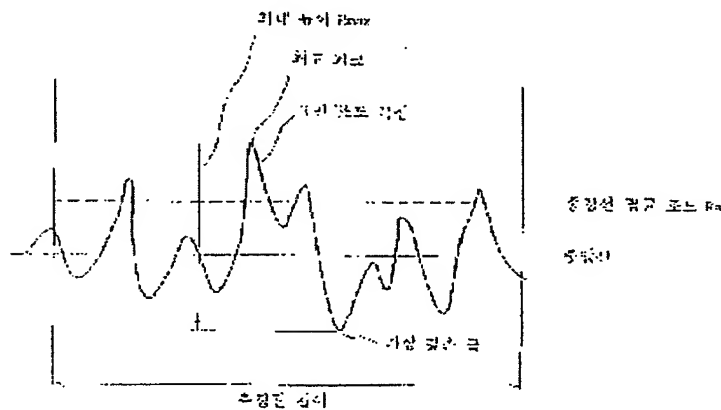


FIG. 2

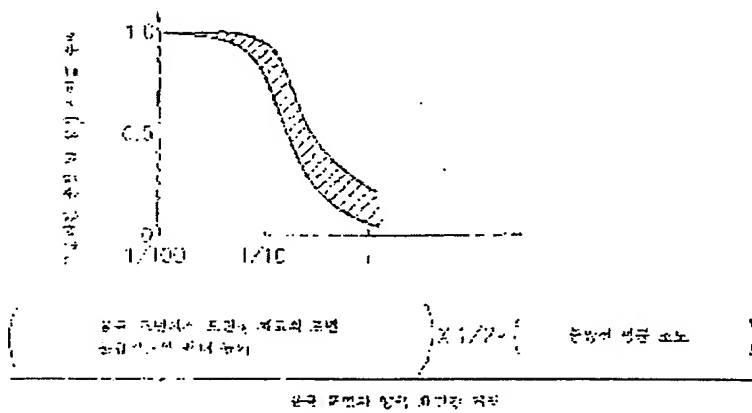


FIG. 3

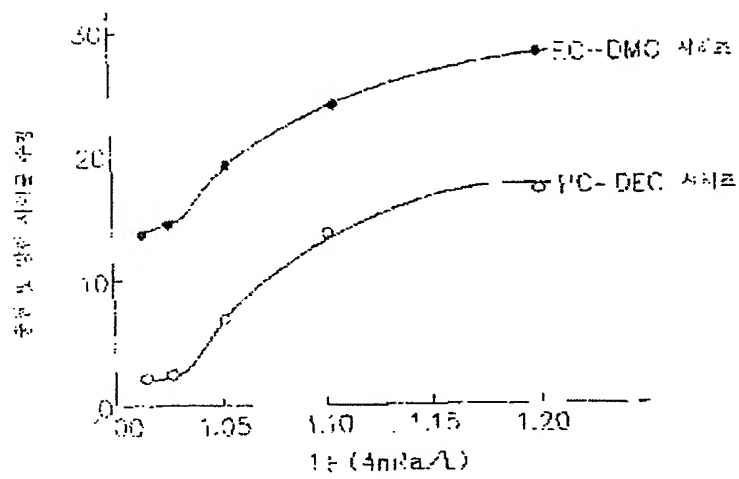


FIG. 4

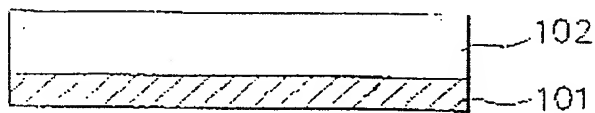


Fig. 4b

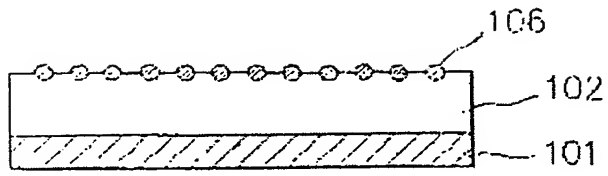


Fig. 4c

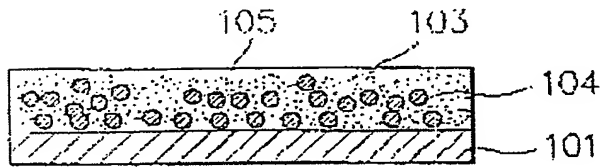


Fig. 4d

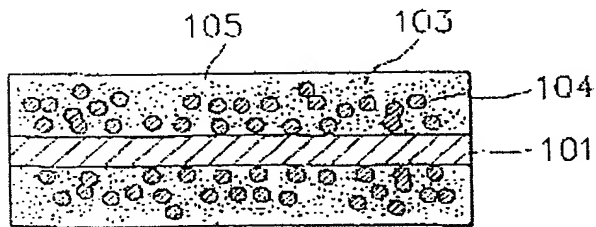


Fig. 4e

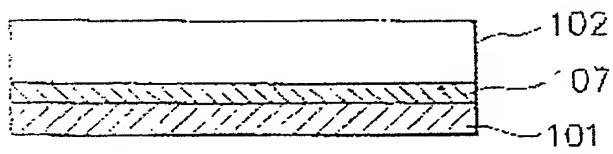


圖 18A

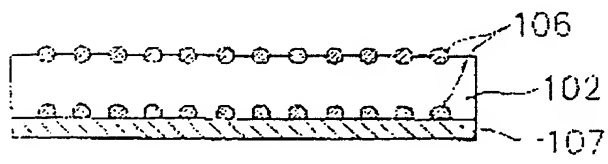


圖 18B

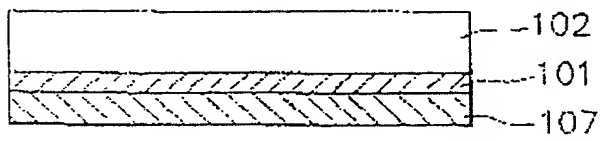


圖 18C



FIG 5

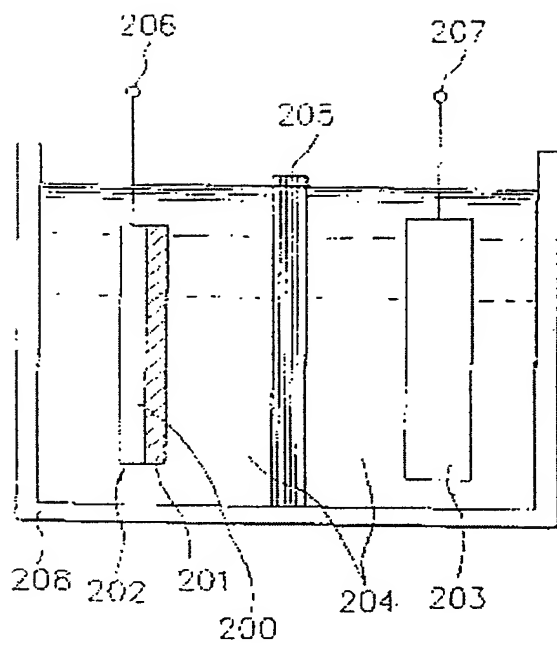


FIG 6

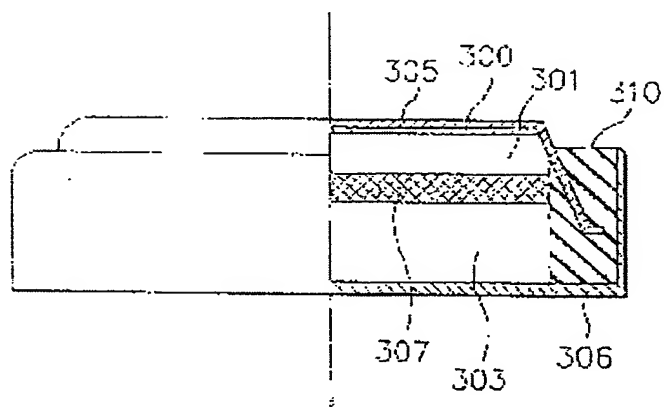
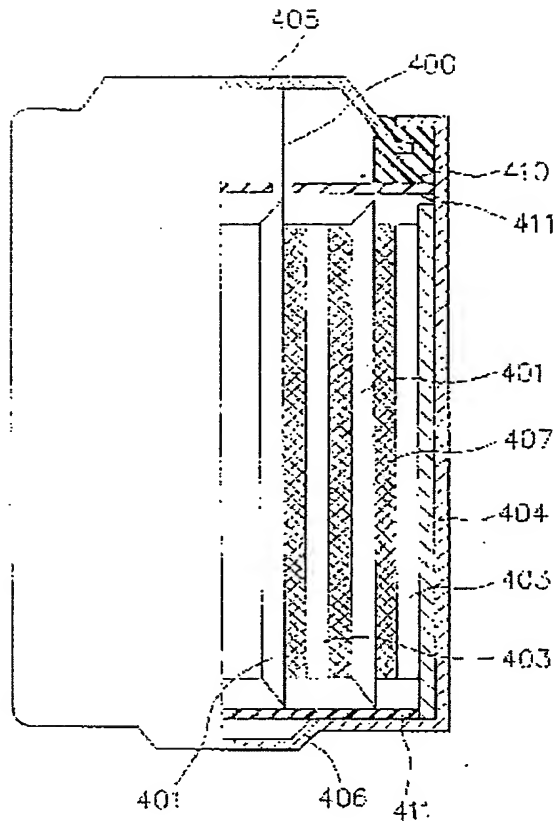


FIG. 21



(

(

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE LEFT BLANK